

1918

GENERAL LIBRARY
DEC 23 1918
UNIV. OF MICHIGAN

No. 12.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 56. Heft 4.

DER GANZEN REIHE 361. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

DÖRRSTRASSE 16.



Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den Jahrgang 54 M. in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
Ausgegeben am 2. August 1918.

Inhalt.

	Seite
1. A. Landé. Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten	225
2. Franz Pauer. Magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle	261

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleiherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

So
E
B

as
di
w

li
u
E
d
n
E
T
V

s
I
g
s
s
M
C
z
l

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 56.

1. *Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten; von A. Landé.*

Inhalt.

I. Teil. Mathematische Lösung des Schwingungsproblems: § 1. Die Schwingungsgleichungen. — § 2. Strenge Lösung. — § 3. Mehrfache Eigenfrequenzen. — § 4. Näherung für schwache Koppelung und isotrope Bindung. — § 5. Zweite Methode der Näherung.

II. Teil. Diskussion besonderer Modelle: § 6. Zentralkoppelung; asymmetrisches Tetraeder. — § 7. Drehkoppelung bei anisotroper Bindung. — § 8. Zentralkoppelung bei anisotroper Bindung. — § 9. Anwendung auf das asymmetrische Tetraeder.

Die von M. Born begründete Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens von Kristallen, isotropen und anisotropen Flüssigkeiten¹⁾ beruht auf einer zweifachen Erweiterung der gewöhnlichen Dispersionstheorie: I. Die von der Lichtwelle zum Mitschwingen angeregten Partikel sind miteinander durch konservative (ein Potential besitzende) Kräfte gekoppelt. II. Der Abstand merklich gekoppelter Teilchen ist klein, aber nicht zu vernachlässigen gegen die Wellenlänge des auffallenden Lichtes, so daß Partikel in verschiedenen Schwingungsphasen aufeinander wirken. — In Kristallen, wo jedem Teilchen sein bestimmter Platz im Raumgitter zukommt, soll jedes Partikel mit allen anderen durch schnell mit der Entfernung abnehmende Kräfte verbunden sein. In Flüssigkeiten, wo jedes Atom nur innerhalb des Moleküls seine feste Gleichgewichtslage hat, während die Orientierung im Raume wechselt, wird eine Koppelung nur zwischen den Teilen ein und desselben Moleküls angenommen. Fällt linear polarisiertes Licht auf eine Flüssigkeit, welche

1) M. Born, *Physik. Zeitschr.* **16**, p. 251. 1915. — C. W. Oseen, *Ann. d. Phys.* **48**, p. 1. 1915. — M. Born, *Ann. d. Phys.* **55**, p. 177. 1918. Letztere zusammenfassende Abhandlung wird im folgenden zitiert als Born, l. c.

wir im folgenden stets als *isotrop* annehmen wollen, so wird die Polarisationssebene gedreht, falls das einzelne Molekül der Flüssigkeit durch seinen geometrischen Aufbau und durch die Art der auf die Partikel wirkenden Kräfte eine Schraubenstruktur besitzt, wenn also das Molekül und sein Spiegelbild zwei enantiomorphe Formen darstellen. Stehen die optisch wirksamen Teile des Moleküls speziell unter dem Einfluß isotroper *Zentralkräfte*, so wird der einfachste Fall von Enantiomorphie gegeben durch vier verschiedene, nicht in einer Ebene liegende, miteinander gekoppelte Partikel, d. h. durch ein *asymmetrisches Tetraeder*; kompliziertere Schraubungstypen finden sich in den asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen realisiert. Läßt man dagegen zu, daß die optisch wirksamen Teilchen an ihre Gleichgewichtslagen *anisotrop* gebunden oder durch nicht zentrale Kräfte gekoppelt sind, so können bereits weniger als vier Partikel ein schraubenartiges, also optisch aktives Molekül liefern. Die Natur liefert freilich optische Aktivität erst bei *vier* Partikeln; jedoch darf daraus nicht geschlossen werden, daß Anisotropien der einzelnen Partikel unwesentlich sind. Denn im Atomverband von nur zwei oder drei anisotropen Teilchen werden sich die ausgezeichneten Richtungen der Einzelatome gegenseitig so einstellen können, daß das Molekül doch eine Spiegelungsebene behält, also die Anisotropien nicht zur Wirkung kommen. Trotzdem wird es von Nutzen sein, Modelle mit weniger als vier Partikeln, in welche eine Schraubenstruktur durch schiefe Koppelungskräfte und anisotrope Bindungen hineingelegt wird, zu studieren, weil sich bei ihnen mit geringem Aufwand von Rechnung ein Drehungsvorgang im Einzelnen verfolgen läßt, wie er in seinen Grundzügen auch bei komplizierteren Modellen erhalten bleibt.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, die in den allgemeinen Formeln von Born vorkommenden allgemeinen Schwingungsgrößen explizit darzustellen, um mit ihrer Hilfe einige Modelle drehender Moleküle behandeln zu können. Trotz der Einfachheit der Ansätze ergibt sich eine sehr verwickelte Abhängigkeit der Drehung von der räumlichen Anordnung und den intramolekularen Kräften, die auch durch Näherungen nicht wesentlich vereinfacht werden kann. Bei diesem Sachverhalt darf nicht erwartet werden, daß man zahlenmäßige Vergleiche mit Beobachtungen an asymmetrischen Kohlenstoffverbindungen erhält. Die wirklichen

Bewegungsgesetze der Elektronen werden überdies durch quantenhafte dynamische Gleichgewichte regiert; die dabei auftretenden Kreiselbewegungen, welche dem Molekül einen Drehungssinn einprägen, tragen möglicherweise zur natürlichen Drehung der Polarisationssebene bei. Über die Kreiselbahnen der Elektronen bei komplizierten organischen Verbindungen ist aber nichts bekannt. Daher kann die vorliegende Untersuchung nur als Vorarbeit gelten, welche zeigen soll, welche Eigenschaften der optischen Aktivität bereits durch die einfachsten mechanischen Grundvorstellungen erklärt werden, und wo kompliziertere Ansätze erforderlich sind.

I. Teil.

§ 1. Die Schwingungsgleichungen.

Das Molekül bestehe aus s einander beeinflussenden Teilchen mit den Massen m_κ und den Ladungen ε_κ ($\kappa = 1, 2, \dots, s$), welche kleine Schwingungen um gewisse Gleichgewichtslagen ausführen sollen. Sind $X_\kappa, Y_\kappa, Z_\kappa$ die Koordinaten der Partikel im Gleichgewichte, $\xi_\kappa, \eta_\kappa, \zeta_\kappa$ die kleinen Verrückungskomponenten, bezogen auf ein im Molekül festes Koordinatensystem, so lauten die Bewegungsgleichungen, falls $\Phi(X_1 \dots Z_s)$ mit den Ableitungen $\Phi_{X_1} \dots \Phi_{Z_s}$ die potentielle Energie der auf die Partikel wirkenden Kräfte als Funktion ihrer Koordinaten bedeutet:

$$m_\kappa \ddot{U}_\kappa + \Phi_{X_\kappa} = 0, \quad m_\kappa \ddot{V}_\kappa + \Phi_{Y_\kappa} = 0, \quad m_\kappa \ddot{W}_\kappa + \Phi_{Z_\kappa} = 0.$$

Bei kleinen Schwingungen um Gleichgewichtslagen sind die Kräfte $-\Phi_{X_\kappa}, -\Phi_{Y_\kappa}, -\Phi_{Z_\kappa}$ homogene lineare Funktionen der Verrückungen:

$$\Phi_{X_\kappa} = \Phi_{X_\kappa X_\kappa} \xi_\kappa + \Phi_{X_\kappa Y_\kappa} \eta_\kappa + \Phi_{X_\kappa Z_\kappa} \zeta_\kappa \quad \text{usw.}$$

Durch den Ansatz

$$\xi_\kappa = \frac{\alpha_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\omega t}, \quad \eta_\kappa = \frac{\beta_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\omega t}, \quad \zeta_\kappa = \frac{\gamma_\kappa}{\sqrt{m_\kappa}} e^{i\omega t}$$

werden daher die Bewegungsgleichungen zu

$$\begin{cases} \alpha_\kappa \omega^2 - \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} (\Phi_{X_\kappa X_{\kappa'}} \alpha_{\kappa'} + \Phi_{X_\kappa Y_{\kappa'}} \beta_{\kappa'} + \Phi_{X_\kappa Z_{\kappa'}} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \beta_\kappa \omega^2 - \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} (\Phi_{Y_\kappa X_{\kappa'}} \alpha_{\kappa'} + \Phi_{Y_\kappa Y_{\kappa'}} \beta_{\kappa'} + \Phi_{Y_\kappa Z_{\kappa'}} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \gamma_\kappa \omega^2 - \sum_{\kappa'} \frac{1}{\sqrt{m_\kappa m_{\kappa'}}} (\Phi_{Z_\kappa X_{\kappa'}} \alpha_{\kappa'} + \Phi_{Z_\kappa Y_{\kappa'}} \beta_{\kappa'} + \Phi_{Z_\kappa Z_{\kappa'}} \gamma_{\kappa'}) = 0. \end{cases}$$

Durch Einführung der Abkürzungen

$$(1) \quad \begin{cases} \omega^2 = \Omega, & \frac{1}{\sqrt{m_n m_{n'}}} \Phi_{x_n x_{n'}} = A_{nn'}, \dots \\ \frac{1}{\sqrt{m_n m_{n'}}} \Phi_{x_n y_{n'}} = G_{nn'}, & \frac{1}{\sqrt{m_n m_{n'}}} \Phi_{y_n x_{n'}} = G_{nn'}^*, \dots \end{cases}$$

mit den Beziehungen

$$(1') \quad \begin{cases} A_{nn'} = A_{n'n}, & B_{nn'} = B_{n'n}, & C_{nn'} = C_{n'n}, \\ E_{nn'} = E_{n'n}^*, & F_{nn'} = F_{n'n}^*, & G_{nn'} = G_{n'n}^*, \end{cases}$$

wird daraus

$$(2) \quad \begin{cases} \alpha_n \Omega - \sum_{n'} (A_{nn'} \alpha_{n'} + G_{nn'} \beta_{n'} + F_{nn'}^* \gamma_{n'}) = 0, \\ \beta_n \Omega - \sum_{n'} (G_{nn'}^* \alpha_{n'} + B_{nn'} \beta_{n'} + E_{nn'} \gamma_{n'}) = 0, \\ \gamma_n \Omega - \sum_{n'} (F_{nn'} \alpha_{n'} + E_{nn'}^* \beta_{n'} + C_{nn'} \gamma_{n'}) = 0. \end{cases}$$

In (2) hat man $3s$ lineare homogene Gleichungen für die $3s$ Unbekannten $\alpha_n \beta_n \gamma_n$ vor sich. Damit diese auflösbar sind, muß die wegen (1') symmetrische Determinante $\Delta(\Omega)$ ihrer Koeffizienten:

$$(3) \quad \Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} (A_{11} - \Omega) & G_{11} & F_{11}^* & A_{12} & G_{12} & F_{12}^* & \dots \\ G_{11}^* & (B_{11} - \Omega) & E_{11} & G_{12}^* & B_{12} & E_{12}^* & \dots \\ F_{11} & E_{11}^* & (C_{11} - \Omega) & F_{12} & E_{12}^* & C_{12} & \dots \\ A_{21} & G_{21} & F_{21}^* & (A_{22} - \Omega) & G_{22} & F_{22}^* & \dots \\ G_{21}^* & B_{21} & E_{21} & G_{22}^* & (B_{22} - \Omega) & E_{22}^* & \dots \\ F_{21} & E_{21}^* & C_{21} & F_{22} & E_{22}^* & (C_{22} - \Omega) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

verschwinden. Das gibt eine Gleichung 3ten Grades in Ω . Ihre Wurzeln seien

$$\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_{3s}, \quad \Delta(\Omega_j) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, 3s).$$

Das zu der Wurzel Ω_j gehörige Lösungssystem von (2) bezeichnen wir mit

$$\alpha_{nj} \beta_{nj} \gamma_{nj} \quad (n = 1, 2, \dots, s).$$

Dieses wird eindeutig festgelegt durch die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingungen

$$(4) \begin{cases} \sum_j \alpha_{nj}^2 = 1, & \sum_j \beta_{nj}^2 = 1, & \sum_j \gamma_{nj}^2 = 1, \\ \sum_j \alpha_{nj} \beta_{nj} = 0, & \sum_j \beta_{nj} \gamma_{nj} = 0, & \sum_j \gamma_{nj} \alpha_{nj} = 0, \\ \sum_j \alpha_{nj} \alpha_{n'j} = 0, & \sum_j \beta_{nj} \beta_{n'j} = 0, & \sum_j \gamma_{nj} \gamma_{n'j} = 0. \quad (n \neq n') \end{cases}$$

Aus den Wurzeln Ω_j der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$ und den zugehörigen Lösungen $\alpha_{nj} \beta_{nj} \gamma_{nj}$ berechnen sich nach Born für ein isotropes Aggregat von N solchen optisch aktiven Molekülen pro Volumeinheit, welche aus je 3 gekoppelten Partikeln bestehen, die optischen Parameter auf folgende Weise. Führt man als „Amplitude des elektrischen Moments bei der Eigenschwingung Ω_j “ den Vektor $L^{(j)}$ mit den Komponenten

$$(5) \quad L_x^{(j)} = \sum_n \alpha_{nj} \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \quad L_y^{(j)} = \sum_n \beta_{nj} \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \quad L_z^{(j)} = \sum_n \gamma_{nj} \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}$$

ein, und als „Amplitude des elektrischen Drehmoments“ den Vektor $M^{(j)}$ mit den Komponenten

$$(5') \begin{cases} M_x^{(j)} = \sum_n (Z_n \beta_{nj} - Y_n \gamma_{nj}) \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, & M_y^{(j)} = \sum_n (X_n \gamma_{nj} - Z_n \alpha_{nj}) \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \\ M_z^{(j)} = \sum_n (Y_n \alpha_{nj} - X_n \beta_{nj}) \frac{e_n}{\sqrt{m_n}}, \end{cases}$$

so wird bei isotroper Verteilung der Moleküle der Dispersionsparameter Φ und der Parameter der optischen Aktivität Ψ für Licht der Frequenz ω ($\omega^2 = \Omega$) gegeben durch¹⁾

$$(6) \quad \Phi = \frac{N}{3} \sum_j \frac{|L^{(j)}|^2}{\Omega_j - \Omega},$$

$$(7) \quad \Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{(L^{(j)} M^{(j)})}{\Omega_j - \Omega}.$$

Das Licht wird dann zerlegt in zwei zirkuläre Wellen mit dem mittleren Quadrate des Brechungsindex²⁾

$$(6') \quad n = \frac{3 + 2\Phi}{3 - \Phi},$$

während die Drehung ϑ der Polarisationssebene pro Längeneinheit gegeben ist durch

$$(7') \quad \frac{\vartheta}{2\pi} = \frac{\omega}{2\pi c} \cdot \frac{1}{2} \frac{9}{(3 - \Phi)^2} \Psi.$$

1) M. Born, l. c. § 3 Gl. (38), (41), (44).

2) M. Born, l. c. § 6 Gl. (71).

Φ und Ψ erscheinen in (6) (7) als Partialbruchentwicklungen nach den 3 s Eigenfrequenzen Ω_j . Im Zähler von Φ stehen die Größen $|L^j|^2$ von der Dimension ε^2/m , im Zähler von Ψ erscheinen die skalaren Produkte $(L^{(j)} M^{(j)})$ von der Größenordnung und Dimension $R\varepsilon^2/m$, wo R eine Strecke von der Größenordnung der gegenseitigen Teilchenabstände ist. Die expliziten Ausdrücke für Ω_j , $|L^{(j)}|^2$, $(L^{(j)} M^{(j)})$ als Funktionen der räumlichen Konfiguration des gekoppelten Systems und der Koeffizienten $A_{nn'}$ usw. erhält man durch Lösung der Schwingungsgleichungen (2). Dazu sind die 3 s Wurzeln Ω_j von $\Delta(\Omega) = 0$ aufzusuchen, die zugehörigen normierten und orthogonalisierten Eigenlösungen $\alpha_{nj} \beta_{nj} \gamma_{nj}$ ($n = 1, 2 \dots s$; $j = 1, 2 \dots 3s$) zu berechnen und aus ihnen und den Ruhelagen $X_n Y_n Z_n$ der Partikel die Vektoren $L^{(j)}$ und $M^{(j)}$ (5) (5') aufzubauen. Aber schon die Auflösung der Säkulargleichung $\Delta(\Omega) = 0$, welche bei vier gekoppelten Teilchen bereits vom 12. Grade ist, stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Um so begrüßenswerter ist es, daß sich zur Berechnung der optischen Parameter Φ und Ψ ein anderer von M. Born angebahnter Weg¹⁾ bietet. Es sind nämlich die Größen Φ und Ψ *symmetrische Funktionen der Wurzeln* Ω_j und deshalb rationale Funktionen der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, d. h. rationale Funktionen der Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}$ usw. Φ und Ψ können deshalb durch rationale Operationen berechnet werden, ohne daß dazu die vollständige Lösung des Schwingungsproblems (2) nötig ist, wie im folgenden gezeigt wird.

§ 2. Strenge Lösung.

Die in dem Drehungsparameter Ψ vorkommenden Zähler $(L^{(j)} M^{(j)})$ hängen nur von den *relativen* Koordinaten der Partikel

$$\begin{aligned} U_{nn'} &= X_{n'} - X_n = -U_{n'n}, & V_{nn'} &= Y_{n'} - Y_n = -V_{n'n}, \\ W_{nn'} &= Z_{n'} - Z_n = -W_{n'n} \end{aligned}$$

ab. Aus (5) (5') folgt nämlich

$$(8) \quad |L^{(j)}|^2 = \sum_n \sum_{n'} \frac{q_n q_{n'}}{\sqrt{m_n m_{n'}}} [\alpha_{nj} \alpha_{n'j} + \beta_{nj} \beta_{n'j} + \gamma_{nj} \gamma_{n'j}],$$

$$(8') \quad (L^{(j)} M^{(j)}) = \sum_n \sum_{n'} \frac{q_n q_{n'}}{\sqrt{m_n m_{n'}}} [U_{nn'} (\beta_{nj} \gamma_{n'j} - \gamma_{nj} \beta_{n'j}) + +].$$

1) M. Born, l. c. § 4.

Um die hierin auftretenden $(3s)^2$ Produkte $\alpha_{nj} \alpha_{n'j}$, $\alpha_{n'j} \beta_{nj}$ usw. zu berechnen, kann man sich aus den Schwingungsgleichungen (2) ebenso viele *linear unabhängige Bestimmungsgleichungen* für diese Produkte herstellen [Resultat: (11')]. Multipliziert man nämlich in (2), wo für $\alpha_n \beta_n \gamma_n \Omega$ Lösungen $\alpha_{nj} \beta_{nj} \gamma_{nj} \Omega_j$ eingesetzt zu denken sind, die drei Gleichungen einmal mit α_{hj} , dann auch mit β_{hj} bzw. γ_{hj} und summiert über alle j , so folgen mit Benutzung der Normierung und Orthogonalität (4) die Beziehungen

$$(9) \quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{nj} \alpha_{hj} \Omega_j = A_{nh} = A_{hn} & \sum_j \beta_{nj} \gamma_{hj} \Omega_j = E_{nh} = E_{hn}^* \\ \sum_j \beta_{nj} \beta_{hj} \Omega_j = B_{nh} = B_{hn} & \sum_j \gamma_{nj} \alpha_{hj} \Omega_j = F_{nh} = F_{hn}^* \\ \sum_j \gamma_{nj} \gamma_{hj} \Omega_j = C_{nh} = C_{hn} & \sum_j \alpha_{nj} \beta_{hj} \Omega_j = G_{nh} = G_{hn}^* \end{cases}$$

Multipliziert man aber vor der Summierung nach j noch mit Ω_j , so erhält man mit Einführung der „iterierten Koeffizienten“¹⁾

$$A_{nh}^{(2)} = \sum_{n'} A_{nn'} A_{n'h} + G_{nn'} G_{n'h}^* + F_{nn'}^* F_{n'h}^*$$

$$G_{nh}^{(2)} = \sum_{n'} A_{nn'} G_{n'h} + G_{nn'} B_{n'h} + F_{nn'}^* E_{n'h}^* \text{ usw.}$$

die Relationen

$$(9') \quad \sum_j \alpha_{nj} \alpha_{hj} \Omega_j^2 = A_{nh}^{(2)} = A_{hn}^{(2)} \quad \sum_j \beta_{nj} \gamma_{hj} \Omega_j^2 = E_{nh}^{(2)} = E_{hn}^{(2)*} \text{ usw.}$$

Multipliziert man sukzessive vor der Summierung nach j mit Ω_j^n , so erhält man statt (9') allgemein die Relationen

$$(10) \quad \begin{cases} \sum_j \alpha_{nj} \alpha_{hj} \Omega_j^n = A_{nh}^{(n)} = A_{hn}^{(n)} & \sum_j \beta_{nj} \gamma_{hj} \Omega_j^n = E_{nh}^{(n)} = E_{hn}^{(n)*} \\ \sum_j \beta_{nj} \beta_{hj} \Omega_j^n = B_{nh}^{(n)} = B_{hn}^{(n)} & \sum_j \gamma_{nj} \alpha_{hj} \Omega_j^n = F_{nh}^{(n)} = F_{hn}^{(n)*} \\ \sum_j \gamma_{nj} \gamma_{hj} \Omega_j^n = C_{nh}^{(n)} = C_{hn}^{(n)} & \sum_j \alpha_{nj} \beta_{hj} \Omega_j^n = G_{nh}^{(n)} = G_{hn}^{(n)*} \end{cases}$$

in welchen die Größen $A_{nh}^{(n)}$ gleich in (11) näher bestimmt werden.

1) Die Methode zur Auflösung des linearen Gleichungssystems ist nachgebildet der Fredholm-Hilbertschen Auflösung einer homogenen linearen Integralgleichung, bei der die „iterierten symmetrischen Kerne“ auftreten.

Diese Relationen gelten nach (9) auch für $n = 1$, wenn man unter $A_{nh}^{(1)}$ usw. die ursprünglichen Koeffizienten A_{nh} versteht, und nach (4) auch für $n = 0$, wenn man definiert

$$(10') \quad \begin{cases} A_{nn}^{(0)} = B_{nn}^{(0)} = C_{nn}^{(0)} = 1, \\ A_{nh}^{(0)} = B_{nh}^{(0)} = C_{nh}^{(0)} = 0 (n \neq h), \\ E_{nh}^{(0)} = F_{nh}^{(0)} = G_{nh}^{(0)} = 0, \\ E_{nh}^{*0} = F_{nh}^{*0} = G_{nh}^{*0} = 0 \end{cases}$$

Das Bildungsgesetz dieser „ n -fach iterierten Koppelungskoeffizienten“ $A_{nh}^{(n)}$ usw. wird am einfachsten so beschrieben:

$\Delta^{(1)}$ sei die Determinante der sämtlichen $(3s)^2$ Koeffizienten $A_{nn'}^{(1)}$ usw., d. h. gleich der in (8) aufgeschriebenen Determinante $\Delta(\Omega)$ für $\Omega = 0$. Man bilde nun die Reihe der Produkte

$$(11) \quad \begin{cases} \Delta^{(2)} = \Delta^{(1)} \cdot \Delta^{(1)}, \\ \Delta^{(3)} = \Delta^{(2)} \cdot \Delta^{(1)}, \\ \vdots \\ \Delta^{(n)} = \Delta^{(n-1)} \cdot \Delta^{(1)} \end{cases}$$

nach den Regeln der Determinantenmultiplikation, d. h. man nehme in der $(3s)^2$ Elemente enthaltenden Determinante $\Delta^{(n)}$ als Element der p ten und q ten Kolonne die Summe der Produkte aus den Elementen der p ten Zeile von $\Delta^{(1)}$ und der q ten Kolonne von $\Delta^{(n-1)}$, und führe als Abkürzung für diese Summe denselben Buchstaben ein, welcher in Δ in der p ten Zeile und q ten Kolonne steht, von letzterem nur durch den überschriebenen Index (n) unterschieden. Die so definierten mit Index (n) versehenen Größen sind die in (10) auf der rechten Seite stehenden „iterierten Koeffizienten“.

Die in (8) (8') auftretenden Produkte

$$a_{nj} a_{n'j}, \beta_{nj} \gamma_{n'j} - \gamma_{nj} \beta_{n'j}$$

usw. genügen also nach (10) den Gleichungen

$$(11') \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_j \alpha_{nj} \alpha_{hj} \Omega_j^n = A_{nh}^{(n)}, \\ \sum_j \beta_{nj} \beta_{hj} \Omega_j^n = B_{nh}^{(n)}, \\ \sum_j \gamma_{nj} \gamma_{hj} \Omega_j^n = C_{nh}^{(n)}, \\ \sum_j (\beta_{nj} \gamma_{hj} - \gamma_{nj} \beta_{hj}) \Omega_j^n = E_{nh}^{(n)} - E_{nh}^{*(n)}, \\ \sum_j (\gamma_{nj} \alpha_{hj} - \alpha_{nj} \gamma_{hj}) \Omega_j^n = F_{nh}^{(n)} - F_{nh}^{*(n)}, \\ \sum_j (\alpha_{nj} \beta_{hj} - \beta_{nj} \alpha_{hj}) \Omega_j^n = G_{nh}^{(n)} - G_{nh}^{*(n)}. \end{array} \right.$$

Schreibt man jede dieser Beziehungen für $n = 0, 1, 2, \dots, 3s-1$ hin, so hat man in ihnen die im Anfange von § 2 verlangten Bestimmungsgleichungen für die in (8) (8') vorkommenden Produkte und Produktdifferenzen der Eigenlösungen $\alpha \beta \gamma$ vor sich. Auf den rechten Seiten von (11') stehen die als bekannt anzusehenden iterierten Koppelungskoeffizienten, links stehen lineare Verbindungen der gesuchten Produkte mit den Potenzen der Ω_j als Koeffizienten. Diese Potenzen der Ω_j sind freilich nicht bekannt; in den schließlichen Ausdrücken für Φ und Ψ treten aber nur symmetrische Verbindungen von ihnen auf, welche als bekannte Funktionen der Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}$ usw. anzusehen sind.

Statt die in (8) (8') auftretenden Produkte $\alpha_{nj} \alpha_{n'j}$ usw. aus (11') einzeln zu berechnen und sie in $|L^{(j)}|^2$ und $(L^{(j)} M^{(j)})$ einzusetzen, gehen wir gleich dazu über, die letzteren Größen selbst darzustellen. Führt man ein:

$$(12) \quad T_{nh}^{(n)} = \frac{e_n e_h}{\sqrt{m_n m_h}} [A_{nh}^{(n)} + B_{nh}^{(n)} + C_{nh}^{(n)}],$$

$$(12') \quad \left\{ \begin{array}{l} S_{nh}^{(n)} = \frac{e_n e_h}{\sqrt{m_n m_h}} [U_{nh} (E_{nh}^{(n)} - E_{nh}^{*(n)}) + V_{nh} (F_{nh}^{(n)} - F_{nh}^{*(n)}) \\ \quad + W_{nh} (G_{nh}^{(n)} - G_{nh}^{*(n)})], \end{array} \right.$$

also

$$(12'') \quad T_{nh}^{(n)} = T_{hn}^{(n)}, \quad S_{nh}^{(n)} = S_{hn}^{(n)},$$

so folgen aus (8) (8') mit Hilfe von (11') die Gleichungen

$$(13) \quad \sum_j |L^{(j)}|^2 \Omega_j^n = \sum_n \sum_{n'} T_{nn'}^{(n)} \quad \text{genannt } \tau_n,$$

$$(13') \quad \sum_j (L^{(j)} M^{(j)}) \Omega_j^n = \sum_n \sum_{n'} S_{nn'}^{(n)} \quad \text{genannt } \sigma_n.$$

Nach (10') ist dabei speziell

$$(13'') \quad \sigma_0 = 0.$$

Schreibt man (13) bzw. (13') für $n = 0$ bis $3s - 1$ hin, so hat man, falls alle Ω_j voneinander verschieden sind, $3s$ lineare unabhängige Gleichungen für die $3s$ Unbekannten $|L^j|^2$ und ebenso viele für die $(L^{(j)} M^{(j)})$. An deren Auflösung wollen wir jetzt herangehen und den Fall mehrfacher Wurzeln Ω_j erst in § 3 berücksichtigen.

Die Lösung des Gleichungssystems (13) mit den rechten Seiten τ_n und (13') mit den rechten Seiten σ_n gibt die Theorie der linearen Gleichungen sofort in der Form

$$(14) \quad |L^{(j)}|^2 = \frac{1}{D} \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 & \tau_0 & 1 & \dots & 1 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \dots & \Omega_{j-1} & \tau_1 & \Omega_{j+1} & \dots & \Omega_{3s} \\ \Omega_1^2 & \Omega_2^2 & \dots & \Omega_{j-1}^2 & \tau_2 & \Omega_{j+1}^2 & \dots & \Omega_{3s}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_1^{3s-1} & \Omega_2^{3s-1} & \dots & \Omega_{j-1}^{3s-1} & \tau_{3s-1} & \Omega_{j+1}^{3s-1} & \dots & \Omega_{3s}^{3s-1} \end{vmatrix}$$

$$(14') (L^{(j)} M^{(j)}) = \text{dasselbe für } \sigma \text{ statt } \tau$$

worin

$$(15) \quad D = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \Omega_1 & \Omega_2 & \dots & \Omega_{3s} \\ \Omega_1^2 & \Omega_2^2 & \dots & \Omega_{3s}^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Omega_1^{3s-1} & \Omega_2^{3s-1} & \dots & \Omega_{3s}^{3s-1} \end{vmatrix}$$

den bekannten Wert hat¹⁾

$$(16) \quad \begin{cases} D(\Omega_1 \Omega_2 \dots \Omega_{3s}) = \pm (\Omega_1 - \Omega_2)(\Omega_1 - \Omega_3) \dots (\Omega_1 - \Omega_{3s}) \\ \quad \times (\Omega_2 - \Omega_3)(\Omega_2 - \Omega_4) \dots (\Omega_2 - \Omega_{3s}) \\ \quad \times (\Omega_3 - \Omega_4) \dots (\Omega_3 - \Omega_{3s}) \\ \quad \vdots \\ \quad \times (\Omega_{3s-1} - \Omega_{3s}). \end{cases}$$

1) E. Pascal, Die Determinanten, § 57. Teubner 1900.

D ist also gleich dem alternierenden Differenzenprodukt der Lösungen Ω_j , und D^2 gleich der in den Ω_j symmetrischen Diskriminante von $\Delta(\Omega)$. Da nach (15) D eine homogene lineare Funktion der 3s Größen $\Omega_1^0, \Omega_1^1, \dots, \Omega_1^{3s-1}$ ist, die Zähler in (14) (14') ebensolche Funktionen der 3s Größen $\tau_0, \tau_1, \dots, \tau_{3s-1}$ bzw. $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{3s-1}$ sind, kann man schreiben

$$(17) \quad \begin{cases} |L^{(j)}|^2 = \frac{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \tau \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})}{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \Omega_j \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})} (\tau^n \text{ statt } \tau_n), \\ (L^{(j)} M^{(j)}) = \frac{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \sigma \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})}{D(\Omega_1 \dots \Omega_{j-1} \Omega_j \Omega_{j+1} \dots \Omega_{3s})} (\sigma^n \text{ statt } \sigma_n), \end{cases}$$

wenn man darin nachträglich, bei der Ausrechnung der Zähler als Polynome in τ und σ , für die Potenzen τ^n und σ^n die in (13) (13') definierten Größen τ_n und σ_n einsetzt. Hebt man gleiche Faktoren im Zähler und Nenner weg, so bleibt übrig

$$(18) \quad \begin{cases} |L^{(j)}|^2 = \frac{(\tau - \Omega_1) \dots (\tau - \Omega_{j-1}) (\tau - \Omega_{j+1}) \dots (\tau - \Omega_{3s})}{(\Omega_j - \Omega_1) \dots (\Omega_j - \Omega_{j-1}) (\Omega_j - \Omega_{j+1}) \dots (\Omega_j - \Omega_{3s})} \\ \quad = \left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega_j - \Omega_j} \right)_{\Omega=\tau} : \left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega_j - \Omega_j} \right)_{\Omega=\Omega_j}, \\ (L^{(j)} M^{(j)}) = \text{dasselbe für } \sigma \text{ statt } \tau. \end{cases}$$

Bildet man also nach (6) und (7) die Summen über j

$$(19) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{N}{s} \sum_j \frac{|L^{(j)}|^2}{\Omega_j - \Omega} = \frac{N}{s} \sum_j \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \cdot \frac{\frac{\Delta(\tau)}{\tau - \Omega_j}}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega_j - \Omega_j} \right)_{\Omega=\Omega_j}}, \\ \Psi = \frac{N}{s} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{(L^{(j)} M^{(j)})}{\Omega_j - \Omega} = \frac{N}{s} \frac{\pi}{\lambda} \sum_j \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \cdot \frac{\frac{\Delta(\sigma)}{\sigma - \Omega_j}}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega_j - \Omega_j} \right)_{\Omega=\Omega_j}}, \end{cases}$$

so ergeben sich Φ und Ψ als symmetrische Funktionen der 3s Wurzeln $\Omega_1 \dots \Omega_{3s}$, welche durch die Koeffizienten der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, also durch die Koppelungskoeffizienten $A_{\alpha\alpha'}$ usw. rational ausgedrückt werden können.

Dazu ist es nötig, in den Summen (19) durch Einführung des Generalnenners *ganze* symmetrische Funktionen der $\Omega_1 \dots \Omega_n$ herzustellen. Der Generalnenner der Faktoren $\frac{1}{\Omega_j - \Omega}$ ist $\Delta(\Omega)$, der Faktoren

$$\frac{1}{\left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j}\right)_{\Omega = \Omega_j}} = \frac{1}{\Pi'(\Omega_j - \Omega_n)}$$

ist D^2 (16), d. h. gleich dem Quadrate des Differenzenproduktes aller Ω_j oder gleich der *Diskriminante* der Gleichung $\Delta(\Omega) = 0$, welche sich in bekannter Weise aus den Koeffizienten von $\Delta(\Omega)$ berechnet. Schreibt man ferner $\Delta(\Omega)$ als Polynom in Ω

$$(21) \quad \Delta(\Omega) = \Omega^{3s} + d_1 \Omega^{3s-1} + d_2 \Omega^{3s-2} + \dots + d_{3s},$$

worin die Koeffizienten $d_1 \dots d_{3s}$ Funktionen der Koppelungsgrößen $A_{\kappa\kappa'}, \dots$ sind, so erhält man im Zähler und Nenner von (19) die Ausdrücke

$$(22) \quad \begin{cases} \frac{\Delta(\sigma)}{\sigma - \Omega_j} = \sigma_{3s-1} + (\Omega_j + d_1)\sigma_{3s-2} + (\Omega_j^2 + \Omega_j d_1 + d_2)\sigma_{3s-3} + \dots \\ = \sigma_0 \Omega_j^{3s-1} + (\sigma_1 + d_1)\Omega_j^{3s-2} + (\sigma_2 + \sigma_1 d_1 + d_2)\Omega_j^{3s-3} + \dots \end{cases}$$

$$(23) \quad \left(\frac{\Delta(\Omega)}{\Omega - \Omega_j}\right)_{\Omega = \Omega_j} = \Delta'(\Omega_j) = 3s \Omega_j^{3s-1} + (3s-1)\Omega_j^{3s-2} + \dots$$

welche vom Grade $3s-1$ in Ω_j sind.

Durch den Generalnenner $\Delta(\Omega) \cdot D^2$ wird also der Grad $3s-1$ der Zähler von (19) um $(3s-1)3s$ auf $(3s)^2-1$ erhöht, d. h. es wird

$$(24) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{N}{3} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \sum_j P_+(\Omega_j), \\ \Psi = \frac{N}{3} \cdot \frac{\pi}{1} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot \sum_j P_-(\Omega_j), \end{cases}$$

worin P_+ und P_- ganze Polynome vom Grade $(3s)^2-1$ in den Ω_j sind, deren Koeffizienten noch lineare Funktionen der Größen

$\sigma_0 \sigma_1, \dots, \sigma_{3s-1}$ bzw. $\tau_0 \tau_1, \dots, \tau_{3s-1}$ sind. Trotzdem die Wurzeln Ω_j nicht bekannt sind, lassen sich die Summen

$$\sum_j P_s(\Omega_j) \quad \text{und} \quad \sum_j P_r(\Omega_j)$$

doch berechnen; es treten in ihnen nämlich nur die Potenzsummen $\sum_j \Omega_j^m$ multipliziert mit bekannten Faktoren, auf, und zwar die Potenzsummen

$$\sum_j \Omega_j^1, \sum_j \Omega_j^2, \dots \text{ bis } \sum_j \Omega_j^{(3s)^s-1},$$

welche mit Hilfe der Newtonschen Formeln durch die Koeffizienten (19) $d_1 \dots d_{3s}$ von $\Delta(\Omega)$ ausgedrückt werden können. Da $\sigma_0 = 0$ ist, verringert sich bei der Berechnung von Ψ die Zahl der aufzusuchenden Potenzsummen auf $(3s)^2 - 2$.

Damit ist die *strenge Lösung* des Problems der Berechnung von Φ und Ψ aus den Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa\kappa'} \dots E_{\kappa\kappa'} \dots$ erreicht. Natürlich ist die Ausrechnung bereits bei $s = 4$ Partikeln, wo man die Potenzsummen bis zur 143ten aufsuchen muß, nicht praktisch durchzuführen, und man ist auf angenäherte Methoden angewiesen. Denkt man sich aber die Potenzsummen durch die Koeffizienten ausgedrückt, so kann man Φ und Ψ wegen des Faktors (22) auch schreiben als lineare Funktion der $3s$ Größen $\sigma_0 = 0, \sigma_1 \dots \sigma_{3s-1}$ bzw. $\tau_0 \tau_1 \dots \tau_{3s-1}$

$$(25) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{N}{8} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot [f_1 \tau_{3s-1} + f_2 \tau_{3s-2} + \dots + f_{3s} \cdot \tau_0], \\ \Psi = \frac{N}{8} \cdot \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{1}{\Delta(\Omega)} \cdot \frac{1}{D^2} \cdot [f_1 \sigma_{3s-1} + f_2 \sigma_{3s-2} + \dots + f_{3s} \cdot \sigma_0], \end{cases}$$

worin die Koeffizienten $f_1 \dots f_{3s}$ rationale Funktionen der Koeffizienten $d_1 \dots d_{3s}$ von $\Delta(\Omega)$ (21) sind, welche sich schließlich rational durch die ursprünglichen Koppelungskoeffizienten $A_{\kappa\kappa'}, E_{\kappa\kappa'}$ usw. ausdrücken lassen.

§ 3. Mehrfache Eigenfrequenzen.

Fallen mehrere Wurzeln Ω_j zusammen, etwa

$$(26) \quad \Omega_{p_1} = \Omega_{p_2} = \dots = \Omega_{p_r} \cong \Omega_p, \quad \Omega_{q_1} = \Omega_{q_2} = \dots = \Omega_{q_s} \cong \Omega_q \text{ usw.}$$

so ändert sich an den Normierungs- und Orthogonalitätsrelationen (4) nichts, und die Rechnung führt genau wie oben

bis zu den Gleichungen (11) (11') und (13) (13'). In diesen linearen Systemen treten aber jetzt als Unbekannte die zusammengefaßten Summen

$$(27) \quad \begin{cases} |L^{(p)}|^2 + |L^{(p)}|^2 + \dots + |L^{(p)}|^2, & \text{genannt } |L^{(p)}|^2 \\ |L^{(q)}|^2 + |L^{(q)}|^2 + \dots + |L^{(q)}|^2, & \text{genannt } |L^{(q)}|^2 \text{ usw.} \end{cases}$$

und entsprechende für $(L^{(j)} M^{(j)})$ auf, mit den Faktoren Ω_p^n bzw. Ω_q^n . Zur Berechnung dieser um $(p-1) + (q-1) + \dots$ geringeren Zahl von Unbekannten hat man dann entsprechend weniger linear unabhängige Gleichungen (13) (13') zur Verfügung, auf deren rechten Seiten die Größen

$$\tau_1 \tau_2 \dots \tau_{3s-(p-1)-(q-1)-\dots} \text{ bzw. } \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_{3s-(p-1)-(q-1)-\dots}$$

stehen, während die $3s - (p-1) - (q-1) \dots$ Unbekannten links lauter *verschiedene* Faktoren Ω_j^n besitzen. Die Auflösung läuft genau wie vorher, nur spielen jetzt in den Determinanten (14) (14') (15) die $3s - (p-1) - (q-1) - \dots$ *verschiedenen* Ω_j dieselbe Rolle, wie oben alle $3s$ verschiedenen Ω_j . Der Grad der Determinanten ist also entsprechend erniedrigt. Alle Gleichungen (14) bis (16') bleiben erhalten, wenn man in ihnen den Index $3s$ durch $3s - (p-1) - (q-1) - \dots$ ersetzt und unter Ω_1 bis $\Omega_{3s-(p-1)-(q-1)-\dots}$ alle *verschiedenen* Größen Ω_j und unter $|L^p|^2$, $|L^q|^2$ usw. die genannten zusammengefaßten Summen (27) versteht. In Φ und Ψ , wo über *alle* Ω_j zu summieren ist, ziehen sich die Summenglieder wie folgt zusammen

$$\frac{|L^{(p)}|^2}{\Omega_{p_1} - \Omega} + \dots + \frac{|L^{(p)}|^2}{\Omega_{p_p} - \Omega} = \frac{|L^{(p)}|^2 + \dots + |L^{(p)}|^2}{\Omega_p - \Omega} = \frac{|L^{(p)}|^2}{\Omega_p - \Omega} \text{ usw.}$$

Es gelten also auch die Formeln (17) bis (24) unverändert bei beliebig vielen zusammenfallenden Eigenfrequenzen Ω_j ; jedoch hat man die Summierung \sum_j nur über alle voneinander *verschiedenen* Ω_j auszuführen und entsprechend nicht (21) $\Delta(\Omega)$, sondern

$$(27') \quad \delta(\Omega) = (\Omega - \Omega_1)(\Omega - \Omega_2) \dots = \Omega^{3s-(p-1)-(q-1)-\dots} + \dots$$

der Berechnung der Differenzenprodukte, Diskriminanten usw. in (18) bis (25) zugrunde zu legen, wodurch sich auch der Grad der zu berechnenden Potenzsummen $\sum_j \Omega_j^n$ von $(3s)^2 - 1$ auf $[3s - (p-1) - (q-1)]^2 - 1$ erniedrigt.

§ 4. Näherung für schwache Koppelung und isotrope Bindung.

Da die strengen Ausdrücke für Φ und Ψ zwar hingeschrieben werden können, aber praktisch in den meisten Fällen zu unübersichtlich langen Formeln führen würden, wollen wir eine *angenäherte Lösung* suchen unter folgenden Annahmen. Jedes Teilchen κ soll für sich an eine Gleichgewichtslage gebunden sein und um diese *isotrop* mit dem Frequenzquadrat $\omega_\kappa^2 = A_\kappa$ freie Schwingungen ausführen können, welche nur durch schwache Koppelungskräfte von den übrigen Partikeln gestört werden. Die Koppelung macht sich dann in dem *Dispersionsparameter* Φ (6') nur als Korrektion des für ungekoppelte isotrope Bindungen geltenden Wertes

$$\Phi = N \sum_{\kappa} \frac{s_\kappa^2}{m_\kappa} \frac{1}{A_\kappa - \Omega^2}$$

bemerkbar, welche auf den Drehungswinkel

$$(7') \quad \vartheta = \frac{\omega}{2c} \frac{9}{(3 - \Phi)^2} \cdot \Psi$$

nur geringen Einfluß hat. Wir wollen diese Korrektion deshalb nicht weiter verfolgen. Der Faktor Ψ von (7') ist dagegen ein Effekt 1. Ordnung in den Koppelungen. Um ihn für schwache Koppelungen zu berechnen, zerlegen wir in den Schwingungsgleichungen (2) die Koeffizienten $A_{\kappa\kappa}$, $B_{\kappa\kappa}$, $C_{\kappa\kappa}$ mit zwei gleichen Indizes in die zwei Summanden

$$(28) \quad A_{\kappa\kappa} = A_\kappa + A_{\kappa\kappa}, \quad B_{\kappa\kappa} = A_\kappa + B_{\kappa\kappa}, \quad C_{\kappa\kappa} = A_\kappa + C_{\kappa\kappa}$$

von denen der erste, herrührend von der isotropen quasielastischen Bindung, groß sein soll gegen den zweiten Summanden und groß gegen die $E_{\kappa\kappa}$, $F_{\kappa\kappa}$, $G_{\kappa\kappa}$ und gegen alle $A_{\kappa h}$, $E_{\kappa h}$, $E_{\kappa h}^*$ mit ungleichen Indizes. Bezeichnen wir dann einheitlich alle kleinen Koeffizienten durch steile Buchstaben, also außer (28)

$$(28') \quad E_{\kappa\kappa} = E_{\kappa\kappa}, \dots A_{\kappa h} = A_{\kappa h}, \dots G_{\kappa h}^* = G_{\kappa h}^* \quad (\kappa \neq h)$$

so nehmen die Schwingungsgleichungen (2) die Form an:

$$(29) \quad \begin{cases} \alpha_\kappa (\Omega - A_\kappa) - \sum_{\kappa'} (A_{\kappa\kappa'} \alpha_{\kappa'} + G_{\kappa\kappa'} \beta_{\kappa'} + F_{\kappa\kappa'}^* \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \beta_\kappa (\Omega - A_\kappa) - \sum_{\kappa'} (G_{\kappa\kappa'}^* \alpha_{\kappa'} + B_{\kappa\kappa'} \beta_{\kappa'} + E_{\kappa\kappa'} \gamma_{\kappa'}) = 0, \\ \gamma_\kappa (\Omega - A_\kappa) - \sum_{\kappa'} (F_{\kappa\kappa'} \alpha_{\kappa'} + E_{\kappa\kappa'}^* \beta_{\kappa'} + G_{\kappa\kappa'} \gamma_{\kappa'}) = 0. \end{cases}$$

Aus ihnen liest man ab, daß bei schwacher Koppelung die Wurzeln Ω , immer zu je dreien nahe bei einer der Frequenzen A_n liegen. Da Ψ die Koppelungen in 1. Ordnung enthält, können wir, unter Vernachlässigung von Größen 2. Ordnung, Ψ statt nach Partialbrüchen der 3s Werte Ω , entwickeln nach Partialbrüchen der s Werte A_n , indem wir je 3 Wurzeln Ω , in ein A_n zusammenfallen lassen. Nach der Vorschrift § 3 für zusammenfallende Ω , wird also, falls alle A_n verschieden sind,

$$(30) \quad \Psi = \frac{N}{s} \frac{\pi}{\lambda} \sum_h \frac{(L^{(h)} M^{(h)})}{A_h - \Omega}$$

mit

$$(30') \quad \left\{ \begin{array}{l} (L^{(h)} M^{(h)}) \\ 1 \\ D(A_1 \dots A_s) \end{array} \right. \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 & \sigma_0 & 1 & \dots & 1 \\ A_1 & A_2 & \dots & A_{h-1} & \sigma_1 & A_{h+1} & \dots & A_s \\ A_1^2 & A_2^2 & \dots & A_{h-1}^2 & \sigma_2 & A_{h+1}^2 & \dots & A_s^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ A_1^{s-1} & A_2^{s-1} & \dots & A_{h-1}^{s-1} & \sigma_{s-1} & A_{h+1}^{s-1} & \dots & A_s^{s-1} \end{vmatrix}$$

Die in σ eingehenden Iterationen (10) sind nach wie vor mit den schrägen Buchstaben (28) (28') auszuführen. Unter konsequenter Vernachlässigung von Größen 2. Ordnung gegen die A_n heißen die Determinanten (10), deren Elemente die iterierten Koeffizienten angeben:

$$(30'') \quad \left\{ \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (n) \end{array} \right. \begin{array}{l} A = \begin{vmatrix} A_{11} + A_1 & G_{11} & F_{11}^* & A_{12} & G_{12} & F_{12}^* & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \\ A = \begin{vmatrix} 2A_{11}A_1 + A_1^3 & 2G_{11}A_1 & 2F_{11}^*A_1 & A_{12} \cdot \frac{A_1^2 - A_2^2}{A_1 - A_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \\ A = \begin{vmatrix} nA_{11}A_1^{n-1} + A_1^n & nG_{11}A_1^{n-1} & nF_{11}^*A_1^{n-1} & A_{12} \cdot \frac{A_1^n - A_2^n}{A_1 - A_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} \end{array}$$

Aus diesem Determinantenschema entnehmen wir

$$(31) \quad E_{nn'}^{(n)} = E_{nn'}^{(1)} \cdot \frac{A_n^n - A_{n'}^n}{A_n - A_{n'}} \quad \text{usw.} \quad (n \neq n').$$

Aus (12') wird dann

$$(31) \quad S_{nn'}^{(n)} = S_{nn'}^{(1)} \cdot \frac{A_n^n - A_{n'}^n}{A_n - A_{n'}}, \quad S_{nn'}^{(0)} = 0$$

und aus (13')

$$(31'') \quad \sigma_n = \sum_n \sum_{n'}^{(1)} S_{nn'} \cdot \frac{A_n^n - A_{n'}^n}{A_n - A_{n'}}, \quad \sigma_0 = 0.$$

Mit diesem Werte gehen wir in (14') ein und erhalten

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(h)} M^{(h)}) &= \sum_n \sum_{n'}^{(1)} S_{nn'} \cdot \frac{1}{D(A_1 \dots A_s)} \cdot \frac{1}{A_n - A_{n'}} \\ &\times \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ A_1 & A_2 & \dots & A_{h-1} & A_n - A_{n'} & A_{h+1} \dots A_s \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ A_1^{s-1} & A_2^{s-1} & \dots & A_{h-1}^{s-1} & A_n^{s-1} - A_{n'}^{s-1} & A_{h+1}^{s-1} \dots A_s^{s-1} \end{vmatrix} \end{aligned} \right.$$

worin das Summenglied $n = n'$ wegen $S_{nn'}^{(1)} = 0$ auszulassen ist. Von den Determinanten verschwinden alle die, in welchen sowohl A_n wie $A_{n'}$ ungleich A_h ist, weil dann die h te Kolonne die Differenz zweier anderen Kolonnen darstellt. Es bleiben also nur die Summenglieder ($n \neq h, n' = h$) und ($n = h, n' \neq h$) stehen; in beiden Fällen erweist sich die Determinante als identisch mit dem Nenner $D(A_1 \dots A_s)$ mal $(+1)$ bzw. (-1) , während auch der Faktor $1 : (A_n - A_{n'})$ den Wert $1 : (A_h - A_n)$ mal $(+1)$ bzw. (-1) erhält. Es bleibt also übrig

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} (L^{(h)} M^{(h)}) &= \sum_{n \neq h} \frac{1}{A_h - A_n} S_{hn}^{(1)}, \\ \Psi &= \frac{N\pi}{81} \sum_k \frac{(L^{(h)} M^{(h)})}{A_h - \Omega} \end{aligned} \right.$$

worin $S_{hn}^{(1)}$ die in (12') eingeführte Funktion

$$(33') \quad \left\{ \begin{aligned} S_{hn}^{(1)} &= \frac{s_n s_h}{\sqrt{m_n m_h}} [U_{hn}(E_{hn} - E_{hn}^*) + V_{hn}(F_{hn} - F_{hn}^*) \\ &\quad + W_{hn}(G_{hn} - G_{hn}^*)] \end{aligned} \right.$$

der relativen Lagenkoordinaten $U_{hn} = X_n - X_h, \dots$ und der Koppelungskoeffizienten.

$$E_{h_n} = E_{h_n} = \Phi_{Y_h z_n} \cdot \frac{1}{\sqrt{m_h m_n}} \quad \text{usw. ist.}$$

Mehrfache Eigenfrequenzen. (33) gilt zunächst nur, wenn alle Λ_n verschieden sind. Nähern sich aber etwa Λ_1 und Λ_2 bis zum Zusammenfallen, so stellt man folgende Grenzbetrachtung an. Aus (32) wird

$$(L^{(1)} M^{(1)}) = \frac{\overset{(1)}{S}_{12}}{\Lambda_1 - \Lambda_2} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{\overset{(1)}{S}_{1p}}{\Lambda_1 - \Lambda_p},$$

$$(L^{(2)} M^{(2)}) = \frac{\overset{(1)}{S}_{21}}{\Lambda_2 - \Lambda_1} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{\overset{(1)}{S}_{2p}}{\Lambda_2 - \Lambda_p},$$

$$(L^{(h)} M^{(h)}) = \sum_{n \neq h} \frac{\overset{(1)}{S}_{hn}}{\Lambda_h - \Lambda_n} \quad (h = 3, 4, \dots),$$

$$\Psi = \frac{N}{8} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{(L^{(1)} M^{(1)})}{\Lambda_1 - \Omega} + \frac{(L^{(2)} M^{(2)})}{\Lambda_2 - \Omega} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{(L^{(p)} M^{(p)})}{\Lambda_p - \Omega} \right\}.$$

Geht man zur Grenze $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda_{12}$ über, so wird

$$\Psi = \frac{N}{8} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{(L^{(1)} M^{(1)}) + (L^{(2)} M^{(2)})}{\Lambda_{12} - \Omega} + \sum_{p=3,4,\dots} \frac{(L^{(p)} M^{(p)})}{\Lambda_p - \Omega} \right\},$$

worin

$$\lim (L^{(1)} M^{(1)}) + (L^{(2)} M^{(2)}) = \sum_{p=3,4,\dots} \frac{\overset{(1)}{S}_{1p} + \overset{(1)}{S}_{2p}}{\Lambda_{12} - \Lambda_p}$$

ist, da die beiden unendlich werdenden Glieder

$$\frac{\overset{(1)}{S}_{12}}{\Lambda_1 - \Lambda_2} + \frac{\overset{(1)}{S}_{21}}{\Lambda_2 - \Lambda_1}$$

sich wegen (12'') $\overset{(1)}{S}_{12} = \overset{(1)}{S}_{21}$ gegenseitig fortheben. Es bleibt also (33) auch für zusammenfallende $\Lambda_1 = \Lambda_2$ bestehen, wenn man nur bei den Summationen alle die Summenglieder einfach fortläßt, welche durch verschwindende Nenner $\Lambda_1 - \Lambda_2$ unendlich werden würden. Entsprechendes gilt für beliebig viele zusammenfallende Λ_n .

§ 5. Zweite Methode der Näherung.

Den Ausdruck (33), den wir durch Ausführung des Grenzüberganges aus der allgemeinen Lösung (16') abgeleitet haben, erhält man kürzer durch unmittelbare Lösung der angenäherten

Schwingungsgleichungen (29) nach einer von M. Born bei anderer Gelegenheit angewandten Näherungsmethode.¹⁾

Das Lösungssystem $\alpha_{nj}, \beta_{nj}, \gamma_{nj}, \Omega_j$ von (29) entwickeln wir nach zunehmendem Einflusse der Koppelungen gegenüber den quasielastischen Bindungen und bezeichnen mit $\overset{\circ}{\alpha}_{nj} \dots \overset{\circ}{\Omega}_j$ das Lösungssystem, welches (29) bei fehlenden Koppelungen erfüllt, mit $\bar{\alpha}_{nj} \dots \bar{\Omega}_j$ dessen Korrektur bei schwachen gegenseitigen Kräften usf., also

$$(34) \quad \begin{cases} \alpha_{nj} = \overset{\circ}{\alpha}_{nj} + \bar{\alpha}_{nj} + \bar{\bar{\alpha}}_{nj} + \dots, \\ \Omega_j = \overset{\circ}{\Omega}_j + \bar{\Omega}_j + \bar{\bar{\Omega}}_j + \dots \text{ usw.} \end{cases}$$

In (29) eingesetzt ergibt das in sukzessiver Näherung die Gleichungssysteme:

$$(35) \quad \begin{cases} \overset{\circ}{\alpha}_n (\overset{\circ}{\Omega} - A_n) = 0, \\ \overset{\circ}{\beta}_n (\overset{\circ}{\Omega} - A_n) = 0, \\ \overset{\circ}{\gamma}_n (\overset{\circ}{\Omega} - A_n) = 0. \end{cases}$$

$$(36) \quad \begin{cases} \bar{\alpha}_n (\bar{\Omega} - A_n) = - \overset{\circ}{\alpha}_n \bar{\Omega} + \sum_{n'} A_{nn'} \overset{\circ}{\alpha}_{n'} + G_{nn'} \overset{\circ}{\beta}_{n'} + F_{nn'}^* \overset{\circ}{\gamma}_{n'}, \\ \bar{\beta}_n (\bar{\Omega} - A_n) = - \overset{\circ}{\beta}_n \bar{\Omega} + \sum_{n'} G_{nn'}^* \overset{\circ}{\alpha}_{n'} + B_{nn'} \overset{\circ}{\beta}_{n'} + E_{nn'} \overset{\circ}{\gamma}_{n'}, \\ \bar{\gamma}_n (\bar{\Omega} - A_n) = - \overset{\circ}{\gamma}_n \bar{\Omega} + \sum_{n'} F_{nn'} \overset{\circ}{\alpha}_{n'} + E_{nn'}^* \overset{\circ}{\beta}_{n'} + C_{nn'} \overset{\circ}{\gamma}_{n'}. \end{cases}$$

(35) ist lösbar, wenn $\overset{\circ}{\Omega}$ einen der Werte A_n annimmt, etwa $\overset{\circ}{\Omega} = A_h$. Das zugehörige Lösungssystem $\overset{\circ}{\alpha}_n, \overset{\circ}{\beta}_n, \overset{\circ}{\gamma}_n$ bezeichnen wir durch ein h als zweiten Index; es heißt:

$$(37) \quad \begin{cases} \overset{\circ}{\Omega} = A_h \quad (h = 1, 2, \dots, s), \\ \overset{\circ}{\alpha}_{hh}, \overset{\circ}{\beta}_{hh}, \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \neq 0, \quad \overset{\circ}{\alpha}_{xh} = \overset{\circ}{\beta}_{xh} = \overset{\circ}{\gamma}_{xh} = 0 \quad (x \neq h). \end{cases}$$

Die Werte der $\overset{\circ}{\alpha}_{hh}, \dots$ bestimmen sich erst durch Einsetzen von (37) in die zweite Näherung (36) für $x \neq h$ bzw. $x = h$:

$$(38) \quad \begin{cases} \bar{\alpha}_{xh} (A_h - A_x) = A_{xh} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + G_{xh} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + F_{xh}^* \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \\ \bar{\beta}_{xh} (A_h - A_x) = G_{xh}^* \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + B_{xh} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + E_{xh} \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \quad (x \neq h), \\ \bar{\gamma}_{xh} (A_h - A_x) = F_{xh} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + E_{xh}^* \overset{\circ}{\beta}_{hh} + C_{xh} \overset{\circ}{\gamma}_{hh} \end{cases}$$

1) M. Born, Dynamik der Kristallgitter, § 10, Teubner 1915.

$$(38') \quad \begin{cases} 0 = -\overset{\circ}{\alpha}_{hh} \bar{\Omega}_h + A_{hh} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + G_{hh} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + F_{hh}^* \overset{\circ}{\gamma}_{hh}, \\ 0 = -\overset{\circ}{\beta}_{hh} \bar{\Omega}_h + G_{hh}^* \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + B_{hh} \overset{\circ}{\beta}_{hh} + E_{hh} \overset{\circ}{\gamma}_{hh}, \\ 0 = -\overset{\circ}{\gamma}_{hh} \bar{\Omega}_h + F_{hh} \overset{\circ}{\alpha}_{hh} + E_{hh}^* \overset{\circ}{\beta}_{hh} + C_{hh} \overset{\circ}{\gamma}_{hh}. \end{cases}$$

(38') ist nur lösbar, wenn die Determinante der Koeffizienten verschwindet. Das gibt eine Gleichung 3. Grades für $\bar{\Omega}_h$. Zu ihren drei Wurzeln $\bar{\Omega}_{h_1}, \bar{\Omega}_{h_2}, \bar{\Omega}_{h_3}$ gehören die drei orthogonalen Lösungssysteme $\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p}, \overset{\circ}{\beta}_{hh_p}, \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p}$ ($p = 1, 2, 3$), welche durch gleich anzugebende Normierungsbedingungen (39) eindeutig bestimmt werden. Setzt man sie in die rechten Seiten von (38) ein, so stellt (38) eine Formel zur Berechnung der drei zugehörigen Wertsysteme $\bar{\alpha}_{hh_p}, \bar{\beta}_{hh_p}, \bar{\gamma}_{hh_p}$ dar. Das System der Eigenwerte Ω und Lösungen α, β, γ wird also durch folgendes Schema dargestellt:

Ω	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_1}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_2}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{1_3}$	$A_2 + \bar{\Omega}_{2_1}$	$A_2 + \bar{\Omega}_{2_2}$	$A_1 + \bar{\Omega}_{2_3}$...
α_1	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_1} + \bar{\alpha}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_1} + \bar{\alpha}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{11_1} + \bar{\alpha}_{11_3}$	$\bar{\alpha}_{12_1}$	$\bar{\alpha}_{12_2}$	$\bar{\alpha}_{12_3}$...
β_1	$\overset{\circ}{\beta}_{11_1} + \bar{\beta}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\beta}_{11_1} + \bar{\beta}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\beta}_{11_1} + \bar{\beta}_{11_3}$	$\bar{\beta}_{12_1}$	$\bar{\beta}_{12_2}$	$\bar{\beta}_{12_3}$...
γ_1	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_1} + \bar{\gamma}_{11_1}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_1} + \bar{\gamma}_{11_2}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{11_1} + \bar{\gamma}_{11_3}$	$\bar{\gamma}_{12_1}$	$\bar{\gamma}_{12_2}$	$\bar{\gamma}_{12_3}$...
α_2	$\bar{\alpha}_{21_1}$	$\bar{\alpha}_{21_2}$	$\bar{\alpha}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_1} + \bar{\alpha}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_2} + \bar{\alpha}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\alpha}_{22_3} + \bar{\alpha}_{22_3}$...
β_2	$\bar{\beta}_{21_1}$	$\bar{\beta}_{21_2}$	$\bar{\beta}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_1} + \bar{\beta}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_2} + \bar{\beta}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\beta}_{22_3} + \bar{\beta}_{22_3}$...
γ_2	$\bar{\gamma}_{21_1}$	$\bar{\gamma}_{21_2}$	$\bar{\gamma}_{21_3}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_1} + \bar{\gamma}_{22_1}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_2} + \bar{\gamma}_{22_2}$	$\overset{\circ}{\gamma}_{22_3} + \bar{\gamma}_{22_3}$...
α_3	$\bar{\alpha}_{31_1}$	$\bar{\alpha}_{31_2}$	$\bar{\alpha}_{31_3}$	$\bar{\alpha}_{32_1}$	$\bar{\alpha}_{32_2}$	$\bar{\alpha}_{32_3}$...
β_3	$\bar{\beta}_{31_1}$	$\bar{\beta}_{31_2}$	$\bar{\beta}_{31_3}$	$\bar{\beta}_{32_1}$	$\bar{\beta}_{32_2}$	$\bar{\beta}_{32_3}$...
γ_3	$\bar{\gamma}_{31_1}$	$\bar{\gamma}_{31_2}$	$\bar{\gamma}_{31_3}$	$\bar{\gamma}_{32_1}$	$\bar{\gamma}_{32_2}$	$\bar{\gamma}_{32_3}$...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	...

Die Orthogonalität und Normierung der Lösungen wird gegeben durch (4). Wegen der Entwicklung (24) erhält man daraus sukzessive die Bedingungen, summiert über $p = 1, 2, 3$:

$$(39) \left\{ \begin{array}{l} \sum_p (\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p})^2 = 1, \quad \sum_p (\overset{\circ}{\beta}_{hh_p})^2 = 1, \quad \sum_p (\overset{\circ}{\gamma}_{hh_p})^2 = 1, \\ \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} = 0. \\ \\ \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \bar{\alpha}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \bar{\beta}_{hh_p} = 0, \quad \sum_p \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \bar{\gamma}_{hh_p} = 0, \\ (39') \left\{ \begin{array}{l} \sum_p (\overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \bar{\beta}_{hh_p} + \bar{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\beta}_{hh_p}) = 0, \quad \dots \\ \dots \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Nach (8') hat man also

$$(L^{(j)}) M^{(j)} = \sum_n \sum_{n'} \frac{e_n e_{n'}}{\sqrt{m_n m_{n'}}} \cdot \begin{vmatrix} U_{nn'} & V_{nn'} & W_{nn'} \\ \overset{\circ}{\alpha}_{nj} + \bar{\alpha}_{nj} & \overset{\circ}{\beta}_{nj} + \beta_{nj} & \overset{\circ}{\gamma}_{nj} + \gamma_{nj} \\ \overset{\circ}{\alpha}_{n'j} + \bar{\alpha}_{n'j} & \overset{\circ}{\beta}_{n'j} + \bar{\beta}_{n'j} & \overset{\circ}{\gamma}_{n'j} + \bar{\gamma}_{n'j} \end{vmatrix}$$

was bei konsequenter Vernachlässigung von Quadraten überstrichener Größen übergeht in

$$(40) \quad (L^{(h_p)}) M^{(h_p)} = \sum_n \frac{e_h e_n}{\sqrt{m_h m_n}} \cdot \begin{vmatrix} U_{hn} & V_{hn} & W_{hn} \\ \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} & \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} & \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \\ \bar{\alpha}_{nh_p} & \bar{\beta}_{nh_p} & \bar{\gamma}_{nh_p} \end{vmatrix}$$

Summiert über $p = 1, 2, 3$ wird

$$(40') \quad \sum_p (L^{(h_p)}) M^{(h_p)} = \sum_{n \neq h} \frac{1}{A_h - A_n} S_{hn}^{(1)},$$

wenn wir unter $S_{hn}^{(1)}$ die Größe

$$S_{hn}^{(1)} = \frac{e_h e_n}{\sqrt{m_h m_n}} (A_h - A_n) \left[U_{hn} \sum_p (\overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \bar{\gamma}_{nh_p} - \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \bar{\beta}_{nh_p}) + + \right]$$

verstehen. Durch Wegschaffung der überstrichenen Größen mit Hilfe von (38) wird daraus

$$\begin{aligned} S_{hn}^{(1)} = \frac{e_h e_n}{\sqrt{m_h m_n}} & \left[U_{hn} \left(F_{nh} \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} - G_{nh} \sum_p \overset{\circ}{\alpha}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} \right. \right. \\ & - B_{nh} \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} + C_{nh} \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p} \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p} + E_{nh}^* \sum_p \overset{\circ}{\beta}_{hh_p}^2 \\ & \left. \left. - E_{nh} \sum_p \overset{\circ}{\gamma}_{hh_p}^2 \right) + V_{hn} (\dots) + W_{hn} (\dots) \right]. \end{aligned}$$

Wegen der Orthogonalität und Normierung (39') und wegen (28') reduziert sich dies auf

$$(41) \left\{ \begin{aligned} \bar{S}_{\kappa h}^{(1)} &= \frac{e_h e_\kappa}{\sqrt{m_h m_\kappa}} [U_{\kappa h} (E_{\kappa h} - E_{\kappa h}^*) + V_{\kappa h} (F_{\kappa h} - F_{\kappa h}^*) \\ &\quad + W_{\kappa h} (G_{\kappa h} - G_{\kappa h}^*)], \end{aligned} \right.$$

so daß die hier eingeführte GröÙe $\bar{S}_{\kappa h}^{(1)}$ mit (12') übereinstimmt. Da immer drei Wurzeln Ω_j mit einem A_h nahe zusammenfallen, hat in (7) Ψ jedes Glied der Summe (40') den gleichen Nenner $A_h - \Omega$. Führen wir also für die Summe (40') die Abkürzung $(L^{(h)} M^{(h)})$ ein, so wird

$$(42) \left\{ \begin{aligned} (L^{(h)} M^{(h)}) &= \sum_{\kappa \neq h} \frac{1}{A_h - A_\kappa} \bar{S}_{\kappa h}^{(1)}, \\ \Psi &= \frac{N\pi}{8\lambda} \sum_h \frac{1, 2, \dots (L^{(h)} M^{(h)})}{A_h - \Omega} \end{aligned} \right.$$

übereinstimmend mit (33).

Da die $\bar{\alpha}_{\kappa h} \bar{\beta}_{\kappa h} \bar{\gamma}_{\kappa h}$ als klein gegen die $\overset{\circ}{\alpha}_{\kappa h} \overset{\circ}{\beta}_{\kappa h} \overset{\circ}{\gamma}_{\kappa h}$ behandelt wurden, müssen in (38) die Differenzen $A_h - A_\kappa$ groß gegen die Koppelungskoeffizienten sein. Deshalb ist bei zusammenfallenden A_h das System der Näherungsgleichungen (35) (36) neu zu behandeln. Das Resultat ist aber genau wie in § 4 wieder die Gl. (42), in welcher nur alle Summenglieder einfach auszulassen sind, die durch verschwindenden Nenner $A_\kappa - A_{\kappa'}$ unendlich werden würden.

II. Teil.

§ 6. Zentralkräfte; das asymmetrische Tetraeder.

1. Zentralkoppelung und beliebige Bindung.

Die bisherigen Formeln für den Drehungsparameter Ψ sollen in dem besonders einfachen Falle der *Zentralkräfte* diskutiert werden. Dann zerfällt das gesamte Potential Φ in eine Summe von Einzelenergien $\Phi_{(n)}$ und Paarenergien $\Phi_{(n'n')}$

$$\Phi = \sum_n \Phi_{(n)} + \sum_{n < n'} \Phi_{(n'n')},$$

wobei der Summand $\Phi_{(n)}$ nur von der Lage des Teilchens n , der Summand $\Phi_{(n'n')}$ nur von dem Abstände $R_{nn'}$ des n ten Teilchens vom n' ten abhängt. Nehmen wir als Argument von $\Phi_{(nn')}$ nicht den Abstand $R_{nn'}$, sondern $\frac{1}{2} R_{nn'}^2$ und

bezeichnen partielle Ableitungen nach diesem Argument durch Striche', so wird

$$\Phi_{x_n y_{n'}} = \Phi''_{(nn')} U_{n'n} V_{nn'} \quad (x \neq x').$$

Man hat daher für $x \neq x'$ nach (1) § 1

$$\begin{aligned} \sqrt{m_n m_{n'}} (G_{nn'}^{(1)} - G_{nn'}^{*(1)}) &= \Phi_{x_n y_{n'}} - \Phi_{x_{n'} y_n} \\ &= \Phi''_{(nn')} (X_{n'n} Y_{nn'} - Y_{n'n} X_{nn'}) = 0. \end{aligned}$$

$$(43) \quad G_{nn'}^{(1)} - G_{nn'}^{*(1)} = 0, \quad E_{nn'}^{(1)} - E_{nn'}^{*(1)} = 0, \quad F_{nn'}^{(1)} - F_{nn'}^{*(1)} = 0,$$

also

$$\bar{S}_{nn'}^{(1)} = 0, \quad \sigma_1 = 0 \quad \text{neben} \quad \sigma_0 = 0.$$

a) *Schwache Zentralkräfte.* — Die angenäherte Lösung (33)

ist eine lineare Funktion aller $\bar{S}_{nn'}^{(1)}$; es findet sich also in erster Näherung

$$(43') \quad \Psi = 0 \quad \text{bei schwachen Zentralkräften.}$$

b) *Starke Zentralkräfte.* — Die strenge Lösung (26) enthält außer σ_1 noch $\sigma_2 \dots \sigma_{3s-1}$, welche Größen im allgemeinen auch bei Zentralkräften nicht verschwinden. Es zeigt sich aber, daß, je symmetrischer das Partikelsystem gebaut ist, d. h. je weniger ein Schraubungssinn in ihm ausgeprägt ist, um so höher iterierte

Koppelungskoeffizienten $A_{nn'}^{(n)} E_{nn'}^{(n)}$ usw. die zugehörigen Größen σ_n (13') noch verschwinden lassen. Es wird z. B. außer σ_0 und σ_1 auch $\sigma_2 = 0$, wenn die einzelnen Partikel, abgesehen von der gegenseitigen Koppelung durch Zentralkräfte, für sich *isotrop* an Gleichgewichtslagen gebunden sind, wenn also die Einzelenergien $\Phi_{(n)}$ invariant gegen orthogonale Koordinatentransformationen sind.

2. Zentralkoppelung und isotrope Bindung.

Beschränkt man sich auf *Zentralkraftkoppelungen* und *isotrope quasielastische Bindungen* der Partikel an Gleichgewichtslagen, so liegt es nahe, als einfachstes Modell eines optisch aktiven Moleküls vier Elektronen zu nehmen, die in den Ecken eines *regulären* Tetraeders Ruhelagen besitzen und, abgesehen von der zentralen gegenseitigen Koppelung, durch *isotrope Kräfte* an diese Ruhelagen gebunden sind; die Elektronen sollen sich jedoch dadurch unterscheiden, daß jedes

eine andere Bindungsfrequenz ω_n hat, deren Quadrat wir mit Λ_n ($n = 1, 2, 3, 4$) bezeichnen wollen. Die schraubenförmige Asymmetrie des Modells liegt also einzig in der Verschiedenheit der Λ_n ; der Drehungssinn muß sich bei jeder Vertauschung zweier Eigenfrequenzen Λ_n und $\Lambda_{n'}$ umkehren, weil dadurch das Modell in sein enantiomorphes Spiegelbild übergeht. Es muß daher der Drehungsparameter Ψ das alternierende Differenzenprodukt der Λ_n zum Faktor haben¹⁾:

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi = C \cdot (\Lambda_1 - \Lambda_2)(\Lambda_1 - \Lambda_3)(\Lambda_1 - \Lambda_4) \\ (\Lambda_2 - \Lambda_3)(\Lambda_2 - \Lambda_4)(\Lambda_3 - \Lambda_4), \end{array} \right.$$

worin der Proportionalitätsfaktor C selbst noch eine Funktion der Koppelungsstärke, der Ausmessungen des Tetraeders und der auffallenden Lichtfrequenz $\omega^2 = \Omega$ ist. Für das gespiegelte Modell muß C seinen Wert unverändert beibehalten. Wir wollen nun zeigen, daß hier von den in (25) vorkommenden Größen $\sigma_0 \sigma_1 \dots \sigma_{11}$ alle bis σ_7 einschließlich verschwinden, so daß nur die Glieder

$$f_1 \sigma_{11} + f_2 \sigma_{10} + f_3 \sigma_9 + f_4 \sigma_6$$

in (25) stehen bleiben.

$\Delta(\Omega)$ hat nämlich in unserem Falle das Aussehen von ⁽¹⁾
 Δ in (30''), nur jedes Diagonalelement um Ω vermindert, aber ohne die dort eingeführte Voraussetzung, daß $\Lambda_1 \Lambda_2 \dots$ groß gegen die $A_{nn'}$, $E_{nn'}$... sein sollten. Da die Verschiedenheit der Λ_1 bis Λ_4 die einzige Unsymmetrie des Modells ist, können bei der Ausrechnung der Determinante Δ als Polynom in Ω die Koeffizienten $d_1 \dots d_{12}$ von (21) nur *symmetrische* Funktionen der vier Eigenfrequenzen Λ_n sein, welche bei Vertauschung zweier Λ_n ihren Wert behalten. Dasselbe gilt also auch von den Koeffizienten f_1 bis f_{12} von (25), die sich nur aus den $d_1 \dots d_{12}$ aufbauen. Da aber Ψ eine alternierende

1) Für ein geometrisch reguläres Tetraeder, dessen Asymmetrie einzig in der Verschiedenheit der vier Massen m_1, m_2, m_3, m_4 in den vier Tetraederecken liegt, hat Ph. A. Guye 1890 die viel diskutierte entsprechende Formel

$$\Psi = C(m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)$$

aufgestellt, welche aber durch die Erfahrung nicht gut bestätigt werden könnte. Literatur dazu bei Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 1898. 2. Aufl. Nr. 86.

Funktion der A_n ist, kann der alternierende Faktor (44) nur durch die σ in Ψ hineingebracht werden, und es muß jedes σ_n entweder verschwinden oder diesen Faktor besitzen, welcher vom 6. Grade in den A_n ist. Nach (80''), wo in den iterierten Δ immer nur die mit der höchsten Potenz der Δ behafteten Glieder hingeschrieben sind, ergeben sich die

$$E_{nn'}^{(n)} F_{nn'}^{(n)} G_{nn'}^{(n)}$$

vom Grade $n - 1$ in den Δ . Es kann also frühestens $S_{nn'}^{(7)}$ vom 6. Grade und σ_7 eine alternierende Funktion der $\Delta_1 \dots \Delta_4$ sein. Aber auch σ_7 muß noch verschwinden, weil nach (81)

$$E_{nn'}^{(7)} - E_{nn'}^* = \frac{A_n^7 - A_{n'}^7}{A_n - A_{n'}} (E_{nn'}^{(n)} - E_{nn'}^*) + \text{(Glieder niedrigen Grades in den } \Delta_n)$$

ist, und darin bei Zentralkräften das erste Glied wegen (43) verschwindet. Es kann also erst σ_8 wirklich den alternierenden Faktor vom 6. Grade haben. Daraus folgt, daß bei einem Tetraeder, dessen Asymmetrie nur in der Verschiedenheit der vier Bindungsfrequenzen Δ liegt, eine Annäherungsmethode, die nicht mindestens bis zu den Größen 7. Ordnung des Verhältnisses „Koppelungszentralkräfte zu isotropen Bindungskräften“ vordringt, stets $\Psi = 0$ ergeben muß. Für das Zustandekommen der Drehung bei diesem Modell ist es vielmehr wesentlich, daß mindestens neun verschiedene Wurzeln Ω , vorhanden sind, damit die Determinanten (14'), welchen nach § 3 so viele Reihen zu geben sind, als verschiedene Ω , vorhanden sind, nicht durch Nullwerden aller vorkommenden Elemente σ verschwinden. Eine Näherungsmethode, welche sich also darauf gründet (wie es in §§ 4 und 5 geschah), daß immer je drei Wurzeln Ω , nahe zusammenfallen und durch eine Wurzel ersetzt werden können, kann also nicht zum Ziel führen, und es bleibt zur Behandlung dieses Tetraedermodells nichts anderes übrig, als allenfalls von den zwölf Wurzeln nur neun als verschieden anzusehen und auf das dadurch ein wenig vereinfachte Modell die strenge Methode des § 3 anzuwenden, in welcher dann nach (27') nur noch die Potenzsummen bis zur $(9)^2 - 1 = 80$ sten statt der $(12)^2 - 1 = 143$ sten auftreten. Bei diesem scheinbar besonders einfachen Modelle bietet also die Berechnung des Proportionalitäts-

faktors C in dem alternierenden Ausdrücke (44) gerade die größten Schwierigkeiten.

Ähnlich kompliziert liegt der Fall, wenn dem Elektronensystem dadurch ein Schraubensinn beigelegt wird, daß man ein geometrisch schiefes Tetraeder als Ruhelagen für die vier Elektronen annimmt.

§ 7. Drehkoppelung bei anisotroper Bindung.

Zur Orientierung über die Größe und Zusammensetzung von Ψ ist es deshalb geraten, ein einfaches Modell zu behandeln, welches sich ohne Umstand vollständig durchrechnen läßt. Besonders geeignet ist dazu ein aus nur zwei Partikeln bestehendes System, in welchem die beiden optisch wirksamen Teilchen zur Erzielung eines Schraubensinns *anisotrop* an Gleichgewichtslagen gebunden und durch *nichtzentrale* Kräfte gekoppelt sein sollen; der Ansatz zu diesem Modell stammt aus einer brieflichen Mitteilung von Hrn. C. W. Oseen an Hrn. M. Born: Zwei Elektronen I und II sind im Abstand R voneinander für sich quasielastisch anisotrop gebunden, und zwar hat I als Hauptrichtungen der Anisotropie die zur x -Richtung genomme Verbindungslinie R mit dem Frequenzquadrate $\omega^2 = A_1$ und die auf R senkrecht stehenden Richtungen y mit A_2 und z mit A_3 . II soll in der Richtung R ebenfalls mit A_1 , dagegen nach y mit A_3 und z mit A_2 schwingen. Die hinzutretende *gegenseitige Koppelung* soll bewirken, daß eine

x -Verschiebung von I auf II gar nicht wirkt,

x " " II " I " " " ,

y " " I " II in der z -Richtung,

y " " II " I " " z " " ,

z " " I " II " " y " " ,

z " " II " I " " y " " ,

eine Kraft ausübt, welche bei gleich großen Verschiebungen stets den gleichen Betrag hat. Dieses System führt Eigenschwingungen mit der Frequenz $\omega_i^2 = \Omega_i$ aus, welche bestimmt sind durch die an Stelle von § 1 (2) auftretenden Gleichungen

$$\alpha_1(A_1 - \Omega) = 0,$$

$$\alpha_2(A_1 - \Omega) = 0,$$

$$\beta_1(A_3 - \Omega) + K\gamma_1 = 0, \quad \beta_2(A_3 - \Omega) + K\gamma_2 = 0,$$

$$\gamma_1(A_2 - \Omega) + K\beta_1 = 0, \quad \gamma_2(A_2 - \Omega) + K\beta_2 = 0,$$

worin K von der gegenseitigen Koppelung herrührt.

Die Determinante

$$\Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} A_1 - \Omega & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_2 - \Omega & \cdot & \cdot & \cdot & K \\ \cdot & \cdot & A_3 - \Omega & \cdot & K & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & A_1 - \Omega & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & K & \cdot & A_3 - \Omega & \cdot \\ \cdot & K & \cdot & \cdot & \cdot & A_2 - \Omega \end{vmatrix}$$

verschwindet für

$$(45) \quad \begin{cases} \Omega_1 = A_1, & \Omega_2 = A_2 + K, & \Omega_4 = A_3 + K, \\ & \Omega_3 = A_2 - K, & \Omega_5 = A_3 - K, \end{cases}$$

von denen Ω_1 als Doppelwurzel auftritt. Die fünf verschiedenen Wurzeln Ω_1 bis Ω_5 genügen also der um einen Grad erniedrigten Gleichung (27')

$$\begin{aligned} \delta(\Omega) &= (\Omega - \Omega_1)(\Omega - \Omega_2)(\Omega - \Omega_3)(\Omega - \Omega_4)(\Omega - \Omega_5) = 0, \\ &= \Omega^5 + d_1 \Omega^4 + d_2 \Omega^3 + \dots + d_5 = 0, \end{aligned}$$

worin die Koeffizienten d_p sich als die elementaren symmetrischen Funktionen von Ω_1 bis Ω_5 berechnen zu

$$\begin{cases} -d_1 = A_1 + 2A_2 + 2A_3, \\ d_2 = A_1(2A_2 + 2A_3) + A_2^2 + A_3^2 + 4A_2A_3 - 2K^2 \text{ usw.} \end{cases}$$

Aus der Determinante Δ folgt durch Iteration gemäß der Vorschrift § 2 (11)

$$\overset{(1)}{E}_{12} - \overset{(1)}{E}_{12}^* = 0, \quad \text{alle } \overset{(n)}{F}_{12} \text{ und } \overset{(n)}{G}_{12} = 0$$

$$\overset{(2)}{E}_{12} - \overset{(2)}{E}_{12}^* = 2K(A_2 - A_3),$$

$$\overset{(3)}{E}_{12} - \overset{(3)}{E}_{12}^* = 3K(A_2^2 - A_3^2),$$

$$\overset{(4)}{E}_{12} - \overset{(4)}{E}_{12}^* = 4K(A_2^3 - A_3^3) + K^2(A_2 - A_3)$$

Also wird, da $U_{12} = R$, nach (12') (13')

$$(46) \quad \begin{cases} \sigma_1 = 0, \\ \sigma_2 = \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R 2K(A_2 - A_3), \\ \sigma_3 = \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R 3K(A_2 - A_3)(A_2 + A_3), \\ \sigma_4 = \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R 4K(A_2 - A_3)(A_2^2 + A_2 A_3 + A_3^2 + K^2). \end{cases}$$

Diese Werte sind in den nach (19) zu bildenden Ausdruck für Ψ einzusetzen:

$$\Psi = \frac{N \pi}{8 \lambda} \sum_j^{1, \dots, 5} \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \frac{\delta(\sigma)}{H(\Omega_j - \Omega_n)},$$

$$= \frac{N \pi}{8 \lambda} \sum_j \frac{1}{\Omega_j - \Omega} \frac{\sigma_4 + \sigma_5(\Omega_j + d_1) + \sigma_2(\Omega_j^2 + \Omega_j d_1 + d_1) + \dots}{(\Omega_j - \Omega_1) \dots (\Omega_j - \Omega_5)}$$

Mit Hilfe von (45) (46) wird daraus nach kurzer Rechnung

$$\Psi = \frac{N \pi}{8 \lambda} \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R$$

$$\cdot \left\{ \frac{c_1}{A_1 - \Omega} + \frac{c_2}{A_2 + K - \Omega} + \frac{c_3}{A_2 - K - \Omega} + \frac{c_4}{A_3 + K - \Omega} + \frac{c_5}{A_3 - K - \Omega} \right\}$$

mit $c_1 = 0$, $c_2 = \frac{1}{2}$, $c_3 = -\frac{1}{2}$, $c_4 = -\frac{1}{2}$, $c_5 = \frac{1}{2}$, also

$$(47) \left\{ \Psi = \frac{N \pi}{8 \lambda} \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} R \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{A_2 + K - \Omega} - \frac{1}{A_2 - K - \Omega} - \frac{1}{A_3 + K - \Omega} + \frac{1}{A_3 - K - \Omega} \right\} \right\},$$

Für den Verlauf von Ψ als Funktion von Ω erhält man daher folgendes Bild. Ordnet man die fünf Größen

$$A_2 \pm K, \quad A_3 \pm K, \quad \frac{A_2 + A_3}{2}$$

der Größe nach und nennt sie $A_a < A_b < A_c < A_d < A_e$, so erhält

$$\frac{A_2 + A_3}{2}$$

immer die Benennung A_c , da

$$\frac{A_2 + A_3}{2}$$

immer zwischen $A_2 + K$ und $A_3 - K$ und auch zwischen $A_2 - K$ und $A_3 + K$ liegt. Dann beginnt Ψ in $\Omega = 0$ wegen des Faktors π/λ mit dem Werte $\Psi = 0$, steigt bis $\Omega = A_c$

nach $+\infty$, springt dort nach $-\infty$ und geht über endliche negative Werte bei A_2 nochmals nach $-\infty$, springt dort auf $+\infty$, geht bei A_2 stetig durch 0 hindurch, um bei A_4 wieder $-\infty$ zu erreichen. Dort springt Ψ wieder nach $+\infty$, geht über positive unendliche Werte bei A_4 nochmals ins $+\infty$, springt dort nach $-\infty$ und nähert sich im weiteren Verlaufe von der negativen Seite asymptotisch dem Werte $\Psi = 0$. Bei dem enantiomorphen Molekül gilt derselbe Verlauf, nur ist positive mit negativer Drehung vertauscht. Für kleine Frequenzen ω und schwache Koppelung K erhält man die Entwicklung

$$(47) \quad \Psi = \frac{N s^2}{8 m} R K \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \left(\frac{1}{A_1^2} - \frac{1}{A_2^2} \right) + 2\omega^2 \left(\frac{1}{A_1^2} - \frac{1}{A_3^2} \right) + \dots \right\}$$

aus welcher man noch den alternierenden Faktor $A_3 - A_2$ absondern kann.

§ 8. Zentralkoppelung und anisotrope Bindung.

1. Beliebige vier Eigenfrequenzen.

Um an einem Beispiele zu zeigen, daß auch Koppelung durch sehr schwache, nur in 1. Näherung zu berücksichtigende Zentralkräfte genügt, um ein optisch aktives Molekül zustande zu bringen, wollen wir folgendes System untersuchen. Zwei Elektronen I und II liegen in der Entfernung *R* anisotrop an Gleichgewichtslagen gebunden. Die Verbindungslinie *R* werde zur *x*-Achse gemacht. I habe als Hauptachsen der Anisotropie die *x*-, *y*- und *z*-Achse mit den drei Hauptfrequenzquadraten A_{Ix} , A_{Iy} und A_{Iz} . Die Hauptachsen der Anisotropie von II seien die *x*-Achse und eine η - und ζ -Achse, welche gegen die *y*- und *z*-Achse um den Winkel χ gedreht sind, mit den zugehörigen Hauptwerten A_{IIx} , $A_{II\eta}$, $A_{II\zeta}$. Die Koppelung werde vermittelt durch ein nur von der Entfernung abhängiges Potential $\Phi (R^2/2)$. Die beiden Partikel für sich, bei fehlender Koppelung, erfüllen die Gleichungen:

$$(A_{Ix} - \Omega)x_1 = 0, \quad (A_{IIx} - \Omega)\xi_2 = 0 \quad \xi = x,$$

$$(A_{Iy} - \Omega)y_1 = 0, \quad (A_{II\eta} - \Omega)\eta_2 = 0 \quad \eta = y \cos \chi + z \sin \chi,$$

$$(A_{Iz} - \Omega)z_1 = 0, \quad (A_{II\zeta} - \Omega)\zeta_2 = 0 \quad \zeta = -y \sin \chi + z \cos \chi.$$

Die Ableitungen des Koppelungspotentials Φ ($R^2/2$) sind
 $\Phi_{x_1} = \Phi' \cdot (X_1 - X_2) = -\Phi_{x_2}$, $\Phi_{x_1} = 0 = \Phi_{x_2}$, $\Phi_{z_1} = 0 = \Phi_{z_2}$,
 $\Phi_{x_1 x_1} = \Phi' + R^2 \Phi'' = \Phi_{x_2 x_2} = -\Phi_{x_1 x_2}$,
 $\Phi_{x_1 x_2} = \Phi' = \Phi_{x_2 x_1} = \Phi_{z_1 z_2} = \Phi_{z_2 z_1} = -\Phi_{x_1 z_1} = -\Phi_{x_2 z_2}$,
während alle übrigen zweiten Differentiationen nach den Koordinaten Null ergeben. Führt man die Abkürzungen ein

$$(48) \begin{cases} M = \frac{1}{m} (\Phi' + R^2 \Phi''), & P = \frac{1}{m} \Phi', \\ B_2 = A_{II\eta} \cos^2 \chi + A_{II\xi} \sin^2 \chi, & C_2 = A_{II\eta} \sin^2 \chi + A_{II\xi} \cos^2 \chi, \\ E_2 = (A_{II\eta} - A_{II\xi}) \cos \chi \sin \chi, \end{cases}$$

so ergibt sich die Determinante $\Delta(\Omega)$ des schwingenden Systems

$$\Delta(\Omega) = \begin{vmatrix} A_{Iz} + M - \Omega & \cdot & \cdot & -M & \cdot & \cdot \\ \cdot & A_{Iy} + P - \Omega & \cdot & \cdot & -P & \cdot \\ \cdot & \cdot & A_{Ix} + P - \Omega & \cdot & \cdot & -P \\ -M & \cdot & \cdot & A_{II\xi} + M - \Omega & \cdot & \cdot \\ \cdot & -P & \cdot & \cdot & B_2 + P - \Omega & E_2 \\ \cdot & \cdot & -P & \cdot & E_2 & C_2 + P - \Omega \end{vmatrix}$$

Die Iterationen der Koeffizienten ergeben nach der Vorschrift § 2 (11) durch elementare Rechnung

$$\begin{aligned} E_{12}^{(1)} &= 0 = E_{12}^{(1)*}, \\ E_{12}^{(2)} - E_{12}^{(2)*} &= 0, & \text{alle } F \text{ und } G &= 0 \\ E_{12}^{(3)} - E_{12}^{(3)*} &= P(A_{Iy} - A_{Ix})(A_{II\eta} - A_{II\xi}) \sin \chi \cos \chi, \end{aligned}$$

also nach (18')

$$(49) \begin{cases} \sigma_1 = 0, & \sigma_2 = 0, \\ \sigma_3 = \frac{s^2}{m} R P (A_{Iy} - A_{Ix})(A_{II\eta} - A_{II\xi}) \sin \chi \cos \chi. \end{cases}$$

2. Zwei Eigenduplets und schwache Koppelung.

Wir machen nun die Voraussetzung, daß A_{Iz} sehr nahe mit A_{Iy} und A_{Ix} sehr nahe mit $A_{II\eta}$ zusammenfällt, und daß die Koppelung so schwach ist, daß P und M (48) in 2. Ordnung neben Quadraten der Δ fortgelassen werden können.

a) *Beliebige Lage der 4 Eigenfrequenzen.* — Dann fallen die sechs Wurzeln Ω_1 bis Ω_6 von $\Delta(\Omega) = 0$ näherungsweise mit den vier Werten $A_{I_y}, A_{I_z}, A_{II_\eta}, A_{II_\zeta}$ zusammen, welche Wurzeln der Gleichung (27)

$$\begin{aligned}\delta(\Omega) &= (\Omega - A_{I_y})(\Omega - A_{I_z})(\Omega - A_{II_\eta})(\Omega - A_{II_\zeta}) \\ &= \Omega^4 + d_1 \Omega^3 + d_2 \Omega^2 + d_3 \Omega + d_4\end{aligned}$$

sind. Daher wird in dieser Näherung nach § 3 und (19)

$$\Psi = \frac{N}{8} \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \frac{1}{A_{I_y} - \Omega} \cdot \frac{\delta(\sigma)}{\delta'(A_{I_y})} + + + \frac{1}{A_{II_\zeta} - \Omega} \cdot \frac{\delta(\sigma)}{\delta'(A_{II_\zeta})} \right\}.$$

Darin ist aber wegen (49)

$$\frac{\delta(\sigma)}{\sigma - A_{I_y}} = \sigma_3 + \sigma_3(A_{I_y} + d_1) + \dots = \sigma_3,$$

also

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{8} \frac{\pi}{\lambda} \frac{e^2}{m} R P (A_{I_y} - A_{I_z})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta}) \sin \chi \cos \chi \\ &\times \left\{ \frac{1}{A_{I_y} - \Omega} \cdot \frac{1}{(A_{I_y} - A_{I_z})(A_{I_y} - A_{II_\eta})(A_{I_y} - A_{II_\zeta})} + + + \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ψ hat also als Faktor die Größe σ_3 , welche proportional ist der Koppelungsstärke (48)

$$P = \frac{\Phi'}{m};$$

Ψ hat ferner den Faktor $(A_{I_y} - A_{I_z})(A_{II_\eta} - A_{II_\zeta})$, welcher verschwindet, wenn eines der beiden Elektronen isotrop gebunden wird, ferner den alternierenden Faktor $\sin \chi \cos \chi$, welcher bei Spiegelung des Modells sein Vorzeichen umkehrt und für $\chi = 0$ und $\chi = 90^\circ$ verschwindet. Durch den Ausdruck in der geschweiften Klammer (50) wird Ψ unendlich, wenn Ω einen der Werte $A_{I_y}, A_{I_z}, A_{II_\eta}, A_{II_\zeta}$ passiert; dagegen wird Ψ gleich Null, wenn gleichzeitig

$$\begin{aligned} A_{I_y} &= A_{I_z} \quad \text{und} \quad A_{II_\eta} = A_{II_\zeta}, \quad \text{oder} \\ A_{I_y} &= A_{II_\eta} \quad \text{und} \quad A_{I_z} = A_{II_\zeta}, \quad \text{oder} \\ A_{I_y} &= A_{II_\zeta} \quad \text{und} \quad A_{II_z} = A_{II_\eta} \quad \text{wird.} \end{aligned}$$

b) *Getrennte Duplets.* — Wir wollen speziell annehmen, daß

$$(51) \quad A_{I_y} - A_{I_x} \text{ und } A_{II_y} - A_{II_z} \text{ klein gegen } A_I - A_{II}$$

ist, d. h. daß die Anisotropie der Bindungsfrequenzen bei beiden Elektronen je ein Duplet ergibt, welches schmal ist gegen den Abstand der beiden Duplets voneinander (gemessen in Quadraten von Frequenzen). Dann können wir die anisotropen Bindungsfrequenzen auffassen als zusammengesetzt aus *isotropen* Frequenzen A_I und A_{II} , welche mit kleinen Korrekturen D_{I_y} , D_{I_x} bzw. D_{II_y} , D_{II_z} behaftet sind. Also

$$A_{I_y} = A_I + D_{I_y}, \quad A_{I_x} = A_I + D_{I_x}, \quad D_{I_y} - D_{I_x} = D_I, \\ A_{II_y} = A_{II} + D_{II_y}, \quad A_{II_z} = A_{II} + D_{II_z}, \quad D_{II_y} - D_{II_z} = D_{II}.$$

Es wird dann bei Vernachlässigung von Quadraten dieser Korrekturen

$$\Psi = \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \sigma_3 \left\{ \left(\frac{1}{A_I + D_{I_x} - \Omega} - \frac{1}{A_I + D_{I_y} - \Omega} \right) \frac{1}{D_I (A_I - A_{II})^2} \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{A_{II} + D_{II_z} - \Omega} - \frac{1}{A_{II} + D_{II_y} - \Omega} \right) \frac{1}{D_{II} (A_I - A_{II})^2} \right\}$$

und schließlich wegen (48)

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{3} \frac{\pi}{\lambda} \frac{e^2}{m} R P \sin \chi \cos \chi D_I D_{II} \\ &\quad \cdot \frac{1}{(A_I - A_{II})^2} \left[\frac{1}{(A_I - \Omega)^2} + \frac{1}{(A_{II} - \Omega)^2} \right] \\ &\quad \text{für } \frac{D_I}{D_{II}} \ll A_I - A_{II}. \end{aligned} \right.$$

Bei kleinen Frequenzen ω gilt die Entwicklung

$$(52') \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi &= \frac{N}{3} \frac{e^2}{m} R P \frac{\sin \chi \cos \chi D_I D_{II}}{(A_I - A_{II})^2} \\ &\quad \cdot \frac{\pi}{\lambda} \left\{ \left(\frac{1}{A_I^2} + \frac{1}{A_{II}^2} \right) + 2\omega^2 \left(\frac{1}{A_I^4} + \frac{1}{A_{II}^4} \right) \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

im Gegensatz zu (47).

§ 9. Anwendung auf das Tetraeder.

Das Modell aus zwei anisotrop gebundenen und durch Zentralkräfte gekoppelten Partikeln (§ 8) kann als Repräsentant für ein optisch aktives *Tetraeder* dienen, dessen vier Partikel

mit vier isotropen Frequenzquadraten $\Lambda_I \Lambda_{II} \Lambda_{III} \Lambda_{IV}$ an Ruhelagen gebunden und gegenseitig durch schwache Kräfte gekoppelt sind. Sind nämlich die Bindungsfrequenzen Λ_{III} und Λ_{IV} groß gegen Λ_I und Λ_{II} , so haben sie auf Ψ nur geringen Einfluß, und man kann das Schwingungsproblem des Tetraeders durch das einfachere Problem ersetzen, die Schwingungen der Partikel I und II zu suchen, wenn I und II durch die isotropen Bindungen Λ_I und Λ_{II} an Ruhelagen im Abstände R gebunden und gegenseitig zentral gekoppelt sind, wobei aber durch die elektrostatische Wirkung der festen Partikel III und IV die Schwingungen von I und II in einem schwach inhomogenen Felde vor sich gehen; durch letzteres Feld werden die Bindungen Λ_I und Λ_{II} eine schwache Anisotropie erhalten, d. h. es werden Λ_I und Λ_{II} in Triplets gespalten, deren ungefähre Breite D_I und D_{II} wir überschlagsweise berechnen wollen, ohne dabei einen Anspruch auf Strenge zu erheben. Stellen wir uns zunächst vor, daß die vier Partikel ein reguläres Tetraeder mit der Kante R bilden, so wird das von III und IV allein herrührende anisotrope Feld bewirken, daß sich folgende Hauptachsen für die anisotropen Schwingungen des Partikels I ergeben: 1. Die Halbierungsline des $\triangle III I IV$, die wir als X-Richtung mit I als Nullpunkt nehmen wollen; 2. die Parallele durch I zu der Verbindung $III IV$, welche Y-Richtung werden soll; 3. die Senkrechte auf der gleichseitigen Dreiecksfläche $I III IV$, welche Z-Richtung sein soll. I hat dann die Koordinaten

$$X_1 = Y_1 = Z_1 = 0,$$

III und IV die Koordinaten

$$X_3 = R \cos 30^\circ = \frac{R\sqrt{3}}{2} = X_4, \quad Y_3 = R \sin 30^\circ = \frac{R}{2} = -Y_4, \\ Z_3 = Z_4 = 0.$$

Ist also $\Phi_3 + \Phi_4$ mit den Argumenten $R^2/2$ das Potential der von III und IV auf I wirkenden Kräfte, so wird im Punkte I

$$\Phi_{(3)} = \Phi_{(4)}, \quad \Phi'_{(3)} = \Phi'_{(4)}, \quad \Phi''_{(3)} = \Phi''_{(4)} \text{ usw.}$$

und man hat, falls $\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z$ die Komponenten der auf I wirkenden Kraft sind,

$$\mathfrak{R}_x = -\Phi'_{(3)}(X_1 - X_3) - \Phi'_{(4)}(X_1 - X_4) = +\Phi' \cdot R\sqrt{3} \\ \mathfrak{R}_y = -\Phi'_{(3)}(Y_1 - Y_3) - \Phi'_{(4)}(Y_1 - Y_4) = 0 \\ \mathfrak{R}_z = -\Phi'_{(3)}(Z_1 - Z_3) - \Phi'_{(4)}(Z_1 - Z_4) = 0.$$

Diese Kräfte werden im Ruhezustande durch die isotropen Bindungskräfte aufgehoben, so daß eine nur wenig verschobene Gleichgewichtslage resultiert. Erhält aber das Partikel I eine Elongation X_1 bzw. Y_1, Z_1 , so treten zu den Bindungskräften noch Zusatzkräfte $\delta \mathfrak{R}$ proportional den Elongationen auf:

$$\delta \mathfrak{R}_x = \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial X_1} X_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial Y_1} Y_1 + \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial Z_1} Z_1, \text{ usw.}$$

worin aber alle partiellen Ableitungen von $\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z$ verschwinden, außer

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{R}_x}{\partial X_1} &= -(\Phi'_{(3)} X_3^2 + \Phi'_{(4)} X_4^2 + \Phi'_{(3)} + \Phi'_{(4)}) = -2(\Phi'' \frac{3R^2}{4} + \Phi'), \\ \frac{\partial \mathfrak{R}_y}{\partial Y_1} &= -(\Phi'_{(3)} Y_3^2 + \Phi'_{(4)} Y_4^2 + \Phi'_{(3)} + \Phi'_{(4)}) = -2(\Phi'' \frac{R^2}{4} + \Phi'), \\ \frac{\partial \mathfrak{R}_z}{\partial Z_1} &= -(\Phi'_{(3)} + \Phi'_{(4)}) = -2\Phi'. \end{aligned}$$

Sind also m die Massen der Elektronen I und II, so erhält man statt der isotropen Bindungsfrequenz Λ_I

$$(53) \quad \begin{cases} \Lambda_{IX} = \Lambda_I + \frac{2}{m}(\Phi' + \frac{3R^2}{4}\Phi''), \\ \Lambda_{IY} = \Lambda_I + \frac{2}{m}(\Phi' + \frac{R^2}{4}\Phi''), \\ \Lambda_{IZ} = \Lambda_I + \frac{2}{m}\Phi'. \end{cases}$$

Ein entsprechendes Triplet ergibt sich an Stelle von Λ_{II} , nur haben bei II die Hauptachsen X und Z der Anisotropie andere Richtungen als bei I, während die Y-Richtungen beide Male zusammenfallen.

Elektrostatische Koppelung. — Setzt man darin die Werte für elektrostatische Kräfte

$$(54) \quad \begin{cases} \Phi = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{R^2}{2}\right)^{-1/2} = \frac{e^2}{R}, \\ \Phi' = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{R^2}{2}\right)^{-3/2} = -\frac{e^2}{R^3}, \\ \Phi'' = \frac{e^2}{\sqrt{2}} \frac{3}{4} \left(\frac{R^2}{2}\right)^{-5/2} = +\frac{3e^2}{R^5}. \end{cases}$$

ein, so erhält man

$$A_{IX} = A_I - \frac{e^2}{m R^3} \cdot \frac{5}{2}, \quad A_{IY} = A_I + \frac{e^2}{m R^3} \cdot \frac{1}{2},$$

$$A_{IZ} = A_I - \frac{e^2}{m R^3} \cdot \frac{4}{2}$$

und als eine mittlere Aufspaltung rund

$$(53') \quad D_I = \frac{e^2}{m R^3} \cdot 2, \quad \text{ebenso} \quad D_{II} = \frac{e^2}{m R^3} \cdot 2.$$

Trotzdem die Hauptachsen dieser Anisotropien nicht senkrecht auf der Verbindungslinie stehen, können diese Werte von D_I und D_{II} zur Abschätzung der Schraubungsstärke σ_2 in unser obiges Modell § 8 (52) eingesetzt werden, wenn dieses die komplizierten Verhältnisse beim Tetraeder repräsentieren soll. Liegen die Partikel I III IV in den Ecken eines regulären Tetraeders, so wäre für den dortigen Winkel χ der Wert Null zu setzen, weil dann die Lage der anisotropen Hauptachsen von I und II keinen Drehungssinn ergeben, da die durch III und IV und die Mitte von R_{12} gelegte Ebene Symmetrieebene des Systems ist. Denkt man sich aber die Ruhelagen von III und IV ein wenig schief verschoben, so kann man einen kleinen Winkel χ in Rechnung setzen, entsprechend dem Fehlen einer Symmetrieebene in dem so erhaltenen schiefen Tetraeder.

Gehen wir mit den erhaltenen Überschlagswerten D_I , D_{II} , Φ , $\chi \ll \pi$ in (52) ein, so wird

$$(55) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi = \frac{N}{3} \pi \left(\frac{e^2}{m} \right)^3 \cdot \frac{4}{R^3} \cdot \chi \cdot \frac{1}{(A_I - A_{II})^2} \left[\frac{1}{(A_I - \Omega)^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{(A_{II} - \Omega)^2} \right]. \end{aligned} \right.$$

Charakteristisch in dieser Formel ist die ungeheuer starke Abhängigkeit von den Abständen R der Partikel, welche davon herrührt, daß die elektrostatische Wirkung der Partikel dreifach in dem Modell auftritt, nämlich durch die Koppelung Φ der beiden Partikel I und II miteinander und durch die Feldwirkung von III und IV , welche in den Aufspaltungen D_I und D_{II} zutage tritt; jede der drei Wirkungen gibt einen Faktor R^{-3} ab; im Zähler von (52) steht nur ein R in der 1. Potenz, davon herrührend, daß die Aktivität, vermittelt durch die Drehmomente (5') des Moleküls, außer den inneren Eigenschaften noch die lineare Ausdehnung des Moleküls als Faktor hat.

Würden also die anisotropen Felder nicht auf rein elektrostatischen Fernwirkungen beruhen, sondern jedes Partikel für sich aus anderen Gründen sich so verhalten, als ob es quasielastisch anisotrop gebunden sei, so braucht der Drehungsparameter Ψ nur proportional R . $R^{-3} = R^{-2}$ zu sein, in größerer Übereinstimmung mit der Erfahrung, als die Beziehung $\Psi = \text{const. } R^{-3}$. Nun wird aber derselbe Effekt wie anisotrope quasielastische Bindung hervorgebracht durch die quantenhaft stabilisierten Kreiselbahnen der Dispersionselektronen, welche in dem Debyeschen Wasserstoffmolekül und verwandten Modellen auftreten. Daher bietet die Behandlung der gegenseitigen Beeinflussung von kreisenden Elektronenringen Aussicht, zur Klärung der optischen Aktivität beizutragen. Über dahinzielende Versuche wird Verfasser demnächst an anderer Stelle berichten.

(Eingegangen 9. März 1918.)

2. Magnetische Drehung der Polarisationssebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle¹; von Franz Pauer.

Die Berechnung der Dispersion von Gasen im Sinne der Molekülvorstellung von Bohr ist für den Fall von Wasserstoff von Debye²), allgemein von Sommerfeld³) gegeben worden. Das Wasserstoffmolekül hat sich dabei außerordentlich gut bewährt; auch die für Sauerstoff und Stickstoff behaupteten Modelle haben zu bemerkenswerten Resultaten geführt. Eine weitere Prüfung für die Anschauungen über die Konstitution der Moleküle und die zugehörigen quantentheoretischen Grundlagen gestattet die Untersuchung der Dispersion im magnetischen Felde. In einer Göttinger Dissertation hat bereits Hr. Scherrer⁴) die Rotationsdispersion des Wasserstoffs behandelt. Indes bedarf der dort eingenommene Standpunkt, der sich quantentheoretisch voll bewährt, bezüglich der rechnerischen Ausführung einer Ergänzung, da Kräfte unberücksichtigt blieben, die von der nämlichen Größenordnung sind als der in Frage stehende Effekt.⁵) Es soll darum im folgenden das Problem der magnetischen Drehung der Polarisationssebene eine erneute Darstellung finden unter Berücksichtigung der von Hrn. Scherrer vernachlässigten

1) Gekürzte Dissertat. d. Verfassers. München, Febr. 1918.

2) P. Debye, Sitzungsber. d. kgl. bayr. Akad. 1915. I.

3) A. Sommerfeld, Elster u. Geitel-Festschrift. Braunschweig 1915. p. 549. Im folgenden wird diese Arbeit mit Sommerfeld I, die Sommerfeldsche Arbeit in den Ann. d. Phys. 53. p. 497. 1917 (Die Drude'sche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modelles und die Konstitution von H₂, O₂ und N₂) mit Sommerfeld II zitiert werden.

4) P. Scherrer, Göttingen 1916.

5) Nach einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Sommerfeld ist auch ein rechnerisches Versehen unterlaufen. In Gleichung (2) (p. 47) muß es nämlich heißen

$$N \rho \left(\frac{e}{\mu} \right)^2 = 1,67 \cdot 10^{46},$$

womit die daraus gezogenen Schlüsse hinfällig werden.

Kräfte und unter gleichzeitiger Verallgemeinerung für ein beliebiges Gas, das aus Bohrschen Molekülen mit axialer und äquatorialer Symmetrie und je einem Ringe von Elektronen besteht.

Wir beschäftigen uns zunächst mit dem Aufbau eines allgemeinen symmetrischen Bohrschen Moleküls und dem Einfluß, den ein homogenes Magnetfeld darauf ausübt. Berücksichtigen wir vorerst nur die Komponente des Magnetfeldes, die parallel zur Molekülachse gerichtet ist, so wird die Bewegung der Ringelektronen immer noch eine stationäre sein, indem nun Gleichgewicht besteht zwischen Coulombscher Kraft, Biot-Savartscher Kraft der Axialkomponente des Magnetfeldes und Zentrifugalkraft. Nach dem Lagrange'schen Schema stellen wir sodann die Bewegungsgleichungen auf für die Elektronen eines stationären Systems, auf das äußere störende Kräfte einwirken; als solche kommen für unser Problem in Betracht die senkrecht zur Molekülachse gerichtete Komponente des homogenen Magnetfeldes, die elektrische Kraft der Lichtwelle und die Biot-Savartschen Kräfte, die das magnetische Feld bei Änderung der stationären Bewegung hervorruft. Aus den durch diese äußeren Kräfte erzeugten kleinen Störungen läßt sich das elektrische Moment eines Moleküls, und zwar im Mittel aller möglichen Lagen der Molekülachse bilden. Unter Berücksichtigung des Zusammenhanges zwischen elektrischer Polarisation — dem mittleren Momente der Volumeinheit — und dem Brechungsindex, berechnen wir letzteren für zwei entgegengesetzt rotierende, zirkular polarisierte Lichtwellen, die sich in Richtung des homogenen Magnetfeldes fortpflanzen; wir erhalten für die beiden Fälle verschiedene Werte, aus denen nach einer bekannten Theorie die für die Drehung der Polarisationsebene charakteristische Verdet'sche Konstante dargestellt werden kann. Bei der Durchführung unserer Rechnung stellen wir uns auf den zuerst von Hrn. Scherrer vertretenen Standpunkt der Ehrenfest'schen Adiabatenhypothese, die wie Sommerfeld gezeigt hat, mit der Quantelung in kanonischen Variablen übereinkommt. Wir können diese Auffassung auch dahin kennzeichnen, daß die Quantenbedingung mit Magnetfeld bezogen auf ein im Molekül in gewisser Weise rotierendes System ebenso lautet, wie die Quantenbedingung ohne Magnetfeld, bezogen auf

ein im Molekül ruhendes System. Der sich ergebende Ausdruck für die Verdet'sche Konstante wird gestatten, außer der Konstitution der vorausgesetzten Moleküle auch die zu Grunde gelegten quantentheoretischen Anschauungen zu prüfen.

§ 1. Aufbau des allgemeinen symmetrischen Bohrschen Moleküls.

Im Sinne von Bohr machen wir uns folgendes Bild von der Konstitution eines allgemeinen symmetrischen Moleküls (vgl. Fig. 1). Auf der Peripherie eines Kreises vom Radius a_0 sollen μ negative Elektronen rotieren mit einer Winkelgeschwindigkeit ω_0 in gleichen Abständen voneinander; die elektrische Ladung jedes dieser Elektronen sei $-e$, seine Masse m . Durch den Mittelpunkt des Kreises denken wir uns eine ideale, senkrecht zur Elektronenebene stehende Molekül-



Fig. 1.

achse, auf der symmetrisch zum Kreise μ' positive Kerne verteilt seien; dabei habe ein k ter Kern einen Abstand $a_0 \cdot \delta_k$ von der Äquatorebene, eine Ladung $+e_k'$ und eine Masse m_k' . Die Kerne befinden sich im Gegensatze zu den Ringelektronen in Ruhe; auch für den Fall, daß kleine störende Kräfte auf das Modell einwirken, wollen wir von Bewegungen der Kerne durchwegs absehen, da ihre Massen gegenüber denen der Ringelektronen sehr groß sind. Damit nun der Zustand unseres Moleküls stationär sei, müssen gewisse Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sein. Wir denken uns also die Kerne in solchen Abständen $a_0 \cdot \delta_k$ auf der Achse angebracht, daß für jeden von ihnen die in axialer Richtung wirkenden Coulombschen Kräfte im Gleichgewichte stehen; damit sind die δ_k bestimmt. Entsprechend verlangen wir für jedes Ringelektron, daß die radial gerichtete Coulombsche Kraft, herrührend von den Kernen und den $\mu - 1$ anderen Elektronen gleich und entgegengesetzt ist der zentrifugalen Kraft im Abstände a_0 ; letztere Beziehung liefert bei gegebenem a_0 die zugehörige Winkelgeschwindigkeit ω_0 . Die weiteren Gleichgewichtsbedingungen für die Elektronen in axialer Richtung und für die Kerne in radialer Richtung sind bei der Symmetrie unseres Modelles von selbst erfüllt.

Bei diesem Aufbau des Moleküls ist es zunächst nicht

möglich, a_0 eindeutig festzulegen, wenn nicht die Quantentheorie uns hierzu befähigen würde. Setzen wir beispielsweise, indem wir eine beim Wasserstoffatom bewährte Forderung übernehmen, für das Impulsmoment jedes Elektrons

$$(1) \quad m a_0^2 \omega_0 = \frac{h}{2\pi}$$

— h bedeutet das Plancksche Wirkungsquantum —, so ist damit eine ganz bestimmte Abmessung für das Molekül gewonnen. Immerhin wollen wir davon vorerst noch keinen Gebrauch machen und mit allgemeinen Werten a_0 und ω_0 rechnen, die wir uns aber von der Größenordnung vorstellen, wie sie sich aus (1) ergeben würde.

Um nun den Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf das Modell in Fig. 1 zu untersuchen, führen wir letzteres auf das einfachere in Fig. 2 zurück.

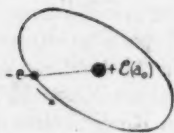


Fig. 2.

Wir denken uns statt der Kerne auf der Achse in den Mittelpunkt des Elektronenringes eine virtuelle Ladung E' gebracht, die auf ein Ringelektron in der Entfernung a_0 die nämliche Kraft ausübt wie das System der Kerne. Es läßt sich immer ein Wert E' bestimmen, der in gewisser Weise von a_0 abhängen wird ($E' = E'(a_0)$). Auf ein Elektron des Ringes wirken jetzt die Anziehungskraft der positiven Zentralladung E' und die abstoßenden Kräfte der $\mu - 1$ anderen Elektronen; letztere rufen aber lediglich eine Abschirmung der zentralen Ladung E' hervor und können darum ebenfalls ersetzt werden durch eine passende Abänderung der Ladung $E'(a_0)$ in $E(a_0)$.

Wir können also sagen: In dem einfacheren Modell der Fig. 2 bewegt sich das negative Elektron um die Ladung $+E$ im Abstände a_0 in genau derselben Weise wie in Fig. 1 ein Ringelektron unseres Moleküls um seine Achse.

§ 2. Einfluß des homogenen magnetischen Feldes auf die Bewegung der Ringelektronen eines symmetrischen Bohrschen Moleküls.

In einfacher Weise ergibt sich die Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes auf die Bewegung der Ringelektronen, wenn wir Gebrauch machen von dem Resultate am Schlusse des vorigen Abschnittes; wir können hierbei an Bekanntes

erinnern. (Sommerfeld: Zur Theorie des Zeemaneffektes der Wasserstofflinien. Physik. Zeitschr. 1916.) Nach den dortigen Betrachtungen lauten die Bewegungsgleichungen eines Elektrons bezogen auf ein festes System X, Y, Z , unter dem Einflusse eines mit $+E$ geladenen Kernes mit ∞ großer Masse und eines homogenen magnetischen Feldes H von der Richtung der positiven Z -Achse¹⁾ ($a^2 = x^2 + y^2$):

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{d}{dt} m \dot{x} = -\frac{e E(a)}{a^3} \cdot x - \frac{e}{c} H \cdot \dot{y} \\ \frac{d}{dt} m \dot{y} = -\frac{e E(a)}{a^3} \cdot y + \frac{e}{c} H \cdot \dot{x} \end{cases}$$

Bezeichnen wir die Größe

$$(3) \quad \frac{e H}{m \cdot c} = f$$

und führen wir ein neues Koordinatensystem ξ, η, ζ ein, das sich um die Z -Achse im positiven Sinne dreht mit einer Winkelgeschwindigkeit $f/2$, setzen also

$$\begin{aligned} x &= \xi \cos \frac{f}{2} t - \eta \sin \frac{f}{2} t, \\ y &= \xi \sin \frac{f}{2} t + \eta \cos \frac{f}{2} t, \end{aligned}$$

so nehmen die Gleichungen (2), auf das neue System bezogen, die einfachere Form an:

$$(3a) \quad \begin{cases} \ddot{\xi} = -\frac{e E(a)}{m a^3} \xi - \frac{f^2}{4} \xi, \\ \ddot{\eta} = -\frac{e E(a)}{m a^3} \eta - \frac{f^2}{4} \eta. \end{cases}$$

Wir wollen nun $f^2/4$ gegenüber eE/ma^3 streichen; wir vernachlässigen damit, wenn wir beide Terme mit ω_0^2 dividieren, das Quadrat von

$$\frac{f}{2 \omega_0} = \frac{e H}{2 e m \omega_0}$$

gegenüber dem Ausdrucke

$$\frac{e E}{m a^3 \omega_0^2},$$

der eine unbenannte Zahl von der Größenordnung Eins vor-

1) Gegenüber den Formeln Sommerfelds besteht hier eine Abhängigkeit der Ladung E von a !

stellt.¹⁾ Dieser Standpunkt, den wir auch im weiteren konsequent beibehalten müssen, ist wohl berechtigt. Es gilt nämlich für das Wasserstoffmolekül bei einem Magnetfelde von der Stärke 10000 Gauß

$$\frac{e}{m} = 5,4 \cdot 10^{17};$$

$c = 3 \cdot 10^{10}$; nach den Rechnungen über Dispersion ($\omega_0 = 4,5 \cdot 10^{16}$):

$$\frac{eH}{2mce\omega_0} \sim 0,4 \cdot 10^{-4} \ll 1.$$

Auf Grund obiger Vernachlässigung lauten nun unsere Gleichungen (3) ganz ebenso wie die Gleichungen (2) für den Fall $H = 0$; es ist ferner in bezug auf das rotierende System ξ, η, ζ bei vorhandenem Magnetfelde die Bahn des Elektrons völlig die gleiche wie im feldlosen Falle in bezug auf das feste X, Y, Z -System, da ja die beiden Bahnkurven mit verschwindendem Magnetfelde ineinander übergehen müssen. War also die Bahnkurve unseres Elektrons im letzteren Falle ein Kreis mit konstantem Radius a_0 , so wird sie auch im ersteren Falle im ξ, η, ζ -System ein Kreis mit festem Radius a_0 sein; unsere Voraussetzung, daß E mit a veränderlich ist, macht keine weiteren Schwierigkeiten.

Das gleiche Resultat können wir nun auch aussprechen für die Elektronen im Modelle der Fig. 1: Die Ringelektronen eines symmetrischen Bohrschen Moleküls, die sich im feldlosen Zustande mit einer Winkelgeschwindigkeit ω_0 im Abstände a_0 von der Achse bewegen, beschreiben im Falle eines homogenen magnetischen Feldes von der Stärke H parallel zur Molekülachse ebenfalls stationäre Kreisbahnen

$$z = 0; \quad a = a_0,$$

mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \omega_0 + \frac{f}{2}.$$

Im allgemeinen Falle, daß die Molekülachse mit der Richtung des magnetischen Feldes einen Winkel θ bildet, zerlegen wir H in zwei Komponenten, eine parallel zur Molekül-

1) Sie ist identisch mit der Größe q bei Sommerfeld, die z. B. für H_2 den Wert hat

$$\frac{4}{3\sqrt{3}-1}.$$

achse gerichtete vom Betrage $H \cdot \cos \vartheta$ und eine hierzu senkrechte von der Stärke $H \cdot \sin \vartheta$. Unter dem Einflusse der ersteren — nur diese wollen wir vorerst berücksichtigen — rotieren die Ringelektronen nach dem Vorausgehenden in einem Abstände a_0 um die Molekülachse mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \omega_0 + \frac{f}{2} \cos \vartheta$$

oder

$$(4) \quad \omega = \omega_0 (1 + r \cos \vartheta),$$

wenn gesetzt wird:

$$(4a) \quad r = \frac{e H}{2 e m \omega_0}.$$

Bezeichnen also δa und $\delta \omega$ die Änderungen der ungestörten Bahnelemente (Radius a_0 bzw. Winkelgeschwindigkeit ω_0), so gelten für den durch das magnetische Feld hervorgerufenen neuen stationären Zustand:

$$(5) \quad \begin{cases} \frac{\delta a}{a_0} = 0, \\ \frac{\delta \omega}{\omega_0} = r \cdot \cos \vartheta. \end{cases}$$

Unsere Betrachtungsweise setzt außer der Vernachlässigung von r^2 gegenüber Eins voraus, daß die Quantenbedingung mit Magnetfeld im mitrotierenden ξ, η, ζ -System ebenso lautet wie ohne Magnetfeld im ruhenden X, Y, Z -System. Sommerfeld¹⁾ hat hervorgehoben, daß der sich so ergebende Wert des Impulsmomentes bei wirkendem Magnetfeld die kanonisch konjugierte Größe zu dem Umlaufwinkel φ ist; infolgedessen entspricht unsere Voraussetzung der allgemeinen Auffassung der Quantentheorie, wonach die kanonischen Variablen der Quantenbedingung zu unterwerfen sind. Auch liegt unser Verfahren, wie Sommerfeld am gleichen Orte bemerkt, ganz im Sinne der Ehrenfest'schen Adiabatenhypothese, vorausgesetzt, daß die Entstehung des Magnetfeldes als unendlich langsam angesehen wird.

Die in Gleichung (4) und (5) definierte stationäre Bewegung wählen wir als Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen; sie wird zunächst beständig verändert werden durch die senkrechte Komponente des Magnetfeldes. Sie

1) Sommerfeld II: § 8. p. 527.

wird weitere Störungen erleiden, sobald eine Lichtwelle auf das Modell auffällt; davon werden wir in den folgenden Abschnitten zu sprechen haben.

§ 3. Allgemeine gestörte stationäre Bewegung; deren freie und erzwungene Schwingungen.

Wir verlassen zunächst die speziellen Verhältnisse des vorigen Abschnittes und beschäftigen uns ganz allgemein mit einer stationären Bewegung und deren Störung durch äußere Kräfte. Sommerfeld behandelt dieses Problem eingehend in § 1 der Elster u. Geitel-Festschrift im Anschluß an Routh.

Wir denken uns ein System von μ negativen Elektronen und μ' positiven Kernen in stationärer Bewegung. Ein k tes Elektron sei charakterisiert durch seine Ladung $-e$, seine Masse m und durch seine Koordinaten x_k, y_k, z_k , ($k = 1, 2 \dots \mu$) entsprechend ein k ter Kern durch eine Ladung $+e_k'$, eine Masse m_k' und durch Koordinaten x_k', y_k', z_k' ($k = 1, 2 \dots \mu'$).

Wenn wir von Bewegungen der Kerne — ihre Masse soll sehr groß sein gegenüber derjenigen der Elektronen — absehen, so ist die Zahl der Freiheitsgrade unseres Systems $N = 3\mu$ und entsprechend den stationären Verhältnissen der Bewegungszustand vollständig gegeben durch N Gleichungen

$$(6) \quad \xi_j(x_k \dots x_k' \dots) = f_j(t), \quad j = 1, 2 \dots N,$$

wobei $f_j(t)$ eine Konstante oder eine lineare Funktion von t bedeutet.

Werden nun die stationären Verhältnisse durch äußere Kräfte gestört, so setzen wir zweckmäßig

$$(7) \quad \xi_j = f_j + \eta_j, \quad j = 1, 2 \dots N$$

und führen die N von erster Ordnung kleinen Größen η_j als neue Koordinaten der Störung ein. Wir betrachten ferner, um die Bewegungsgleichungen unseres Systems abzuleiten, die Lagrangesche Funktion $L = T - U$. Sie ist für den Fall gestörter stationärer Bewegung bis auf zu vernachlässigende Glieder höheren Grades in η_k und $\dot{\eta}_k$ von der Form

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} L &= L_0 + A_1 \eta_1 + \dots && + B_1 \dot{\eta}_1 + \dots \\ &+ \frac{1}{2}(A_{11} \eta_1^2 + 2A_{12} \eta_1 \eta_2 + A_{22} \eta_2^2 + \dots B_{11} \dot{\eta}_1^2 + 2B_{12} \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 + \dots) \\ &+ C_{11} \eta_1 \dot{\eta}_1 + C_{12} \eta_1 \dot{\eta}_2 + C_{21} \eta_2 \dot{\eta}_1 + \dots \end{aligned} \right.$$

Die Größen L_0, A_1 usw. sind Konstanten, die von der Natur des Systems abhängen.

In dem Ausdrucke für L werden nur diejenigen Kräfte des Systems berücksichtigt, die ein Potential besitzen. Es können natürlich außer ihnen auch solche wirksam sein, die kein Potential im gewöhnlichen Sinne haben, z. B. eine Biot-Savartsche Kraft. Wir bezeichnen dann eine davon herrührende Kraftkomponente in Richtung der Koordinate ξ_j bei stationärer Bewegung mit P_{j0} , dagegen im Falle einer Störung mit:

$$(9) \quad \mathfrak{P}_j = P_{j0} + P_{j1} \eta_1 + \dots P_{j^{(n)}} \eta_1 + \dots$$

P_{j0} und $P_{j^{(n)}}$ sind wie die Größen A im Ausdrucke (8) Konstanten und hängen ebenfalls nur von den stationären Verhältnissen ab.

Wir untersuchen nun den einfachsten Fall einer Störung, in dem wir es noch nicht mit äußeren Kräften zu tun haben. Werden lediglich die Elemente der stationären Bahn gestört, dann die Elektronen des Systems sich selbst überlassen, so lauten deren Bewegungsgleichungen nach dem Lagrangeschen Schema:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_j} - \frac{\partial L}{\partial \xi_j} = \mathfrak{P}_j, \quad j = 1, 2 \dots N.$$

Eine einfache Betrachtung lehrt, daß für $\xi_j = f_j(t) + \eta_j$, wobei f_j nur von t abhängt, die Beziehungen gelten:

$$\frac{\partial L}{\partial \xi_j} = \frac{\partial L}{\partial \eta_j} \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_j} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_j}.$$

Die Lagrangeschen Gleichungen nehmen also die Form an:

$$(10) \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_j} - \frac{\partial L}{\partial \eta_j} = \mathfrak{P}_j \quad j = 1, 2 \dots N,$$

oder nach (8) und (9):

$$(10a) \quad \left\{ \begin{aligned} & \sum_1^N \{ B_{ij} \dot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji}) \dot{\eta}_i - A_{ij} \eta_i \} \\ & + \frac{d}{dt} B_j - A_j = P_{j0} + \sum_1^N (P_{j1} \eta_i + P_{j^{(n)}} \eta_i), \\ & j = 1, 2 \dots N. \end{aligned} \right.$$

$\frac{d}{dt} B_j$ ist jedenfalls gleich Null; es muß sich ferner P_{j0} gegenüber $-A_j$ gerade herausheben, da doch die Gleichungen auch für den speziellen Fall $\eta_1 = \dots \eta_N = \dot{\eta}_1 = \dots = \dot{\eta}_N = 0$ erfüllt sein müssen. Wir erhalten also aus (10a):

$$(11) \quad \left\{ \sum_1^N \{ B_{ij} \ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)}) \dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ji}) \eta_i \} = 0, \right. \\ \left. j = 1, 2 \dots N. \right.$$

Es sind dies N lineare Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten, die bekanntlich durch Exponentialfunktionen von der Form e^{ipt} gelöst werden können. Führen wir die Abkürzung ein:

$$(12) \quad a_{ij} = -B_{ij} p^2 + i(C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)})p - (A_{ij} + P_{ji}),$$

so ergeben sich die Frequenzen p der freien Schwingungen des stationären Systems aus der Determinante

$$(13) \quad \Delta = |a_{ij}| = 0,$$

und die Amplitudenverhältnisse für eine freie Schwingung von der Frequenz p aus dem linearen Gleichungssystem:

$$(14) \quad \sum_1^N a_{ij} \eta_i = 0, \quad j = 1, 2 \dots N.$$

Es mögen nun allgemein die Elektronen unseres stationären Systems unter der Einwirkung äußerer störender Kräfte stehen, und zwar soll in Richtung der Koordinate ξ_j eine äußere Kraft \mathfrak{F}_j wirken; dann lauten die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen 2. Art an Stelle von (10):

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\eta}_j} - \frac{\partial L}{\partial \eta_j} = \mathfrak{P}_j + \mathfrak{F}_j, \quad j = 1, 2 \dots N,$$

oder wiederum nach (8) und (9):

$$(15) \quad \left\{ \sum_1^N \{ B_{ij} \ddot{\eta}_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)}) \dot{\eta}_i - (A_{ij} + P_{ji}) \eta_i \} = \mathfrak{F}_j, \right. \\ \left. j = 1, 2 \dots N. \right.$$

Wir greifen jetzt unseren Betrachtungen voraus und setzen für \mathfrak{F}_j die spezielle periodische Form voraus:

$$(16) \quad \mathfrak{F}_j = \sum_1^n F_j e^{i(s - \omega_j)t},$$

wobei s die Frequenz der äußeren Kraft bedeutet und ω_j mit der ursprünglichen stationären Bewegung zusammenhängt. Wenn wir nur immer ein Glied der Summe (16) berücksich-

tigen und im übrigen mit Gleichung (15) verfahren wie früher mit Gleichung (11), so gewinnen wir bei Einführung derselben Abkürzungen (12) die Störungen unserer Koordinaten aus dem Gleichungssystem:

$$(17) \quad \sum_1^N a_j \eta_i = F_j e^{i(s - \omega_j)t}, \quad j = 1, 2 \dots N.$$

Da wir nunmehr nach den durch eine äußere periodische Kraft erzwungenen Schwingungen fragen, haben wir für das in a_j vorkommende p die erzwungene Frequenz $s - \omega_j$ zu setzen. Gleichungen (17) sind nach η_i aufzulösen; durch Summation über den Index j erhalten wir schließlich den vollständigen Ausdruck für die Störungen der Koordinaten η_i .

§ 4. Äußere Kräfte nach den Störungskordinaten und elektrisches Moment eines Systems von Elektronen und Kernen.

Wir haben bereits im vorigen Abschnitte Gebrauch gemacht von dem Begriffe der Kraftkomponenten nach allgemeinen Koordinaten. Sie werden bekanntlich erhalten aus dem Ausdrucke für die virtuelle Arbeit. Bezeichnen wir die rechtwinkligen Komponenten der an einem k ten Elektron angreifenden Kräfte mit X_k, Y_k, Z_k und denken uns die Kerne unbeweglich, so gilt einerseits für die virtuelle Arbeit

$$(18) \quad \delta A = \sum_1^N (X_k \delta x_k + Y_k \delta y_k + Z_k \delta z_k),$$

andererseits, wenn \mathfrak{F}_j die Kraftkomponente nach der allgemeinen Koordinate ξ_j bedeutet:

$$(19) \quad \delta A = \sum_1^N \mathfrak{F}_j \delta \xi_j.$$

Daraus folgt¹⁾ unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen den allgemeinen Koordinaten ξ_j und den rechtwinkligen Koordinaten x, y, z :

$$(20) \quad \mathfrak{F}_j = \sum_1^N \left(X_k \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} + Y_k \frac{\partial y_k}{\partial \xi_j} + Z_k \frac{\partial z_k}{\partial \xi_j} \right).$$

Unter dem Einflusse solcher äußerer Kräfte wird die stationäre

1) Näheres in der Dissertation oder bei Sommerfeld I. § 3.

Bewegung der Elektronen gestört. Für unser spezielles Problem kommt es nun nicht darauf an, die Störungen ins einzelne zu verfolgen, vielmehr interessieren wir uns dafür nur insoweit, als sie eine für die Brechung charakteristische Größe beeinflussen, nämlich das elektrische Moment.

Während wir aber bei der Ableitung von (20) in genauem Anschlusse an Sommerfeld I, § 3 vorgehen konnten, müssen wir das elektrische Moment ebenso wie Scherrer allgemeiner berechnen. Wir müssen nämlich bei unserem durch das Magnetfeld anisotrop gewordenen Gase alle Komponenten des Momentes kennen gegenüber Sommerfeld, der bei seinem isotropen Falle nur die Komponente des Momentes in Richtung der elektrischen Kraft braucht.

Das elektrische Moment unseres Systems ist definiert durch die Komponenten:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_x &= -e \sum_1^{\mu} x_k + \sum_1^{\mu'} e_{k'} x_{k'}, \\ \mathfrak{M}_y &= -e \sum_1^{\mu} y_k + \sum_1^{\mu'} e_{k'} y_{k'}, \\ \mathfrak{M}_z &= -e \sum_1^{\mu} z_k + \sum_1^{\mu'} e_{k'} z_{k'}. \end{aligned} \right.$$

Ist die Verteilung der Elektronen und Kerne bei stationärer Bewegung eine symmetrische, so ist das ursprüngliche elektrische Moment des Systems $\mathfrak{M}_0 = 0$.

Tritt aber eine Störung der stationären Bewegung ein, so wird im allgemeinen auch ein elektrisches Moment auftreten, dessen Komponenten bei Vernachlässigung der Kernbewegungen gegeben sind durch:

$$\mathfrak{M}_x = -e \sum_1^{\mu} (x_k - x_{k0}),$$

$$\mathfrak{M}_y = -e \sum_1^{\mu} (y_k - y_{k0}),$$

$$\mathfrak{M}_z = -e \sum_1^{\mu} (z_k - z_{k0}).$$

Der Index 0 bezieht sich hier auf den ungestörten Fall. Da wir nun nach (19a) setzen können:

$$x_k - x_{k0} = \sum_j^N \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} \eta_j$$

— entsprechendes gilt natürlich auch für y_k und z_k —, so erhalten wir schließlich für das elektrische Moment die Form:

$$(22) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -e \sum_k^\mu \sum_j^N \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} \eta_j, \\ \mathfrak{M}_y = -e \sum_k^\mu \sum_j^N \frac{\partial y_k}{\partial \xi_j} \eta_j, \\ \mathfrak{M}_z = -e \sum_k^\mu \sum_j^N \frac{\partial z_k}{\partial \xi_j} \eta_j. \end{cases}$$

Auf die Berechnung des elektrischen Momentes wird es in den folgenden Betrachtungen ankommen; dazu müssen wir aber wieder spezielle Verhältnisse voraussetzen.

§ 5. Spezialisierung der allgemeinen Betrachtungen über stationäre Bewegung und generalisierte Kräfte auf den Fall unseres Bohrschen Moleküls im magnetischen Felde und einer einwirkenden Lichtwelle.

Wir kehren zurück zu unserem Molekülmodell im homogenen Magnetfelde und wählen die Achse des Moleküls zur Z-Achse eines Rechtssystems, die Ebene der Elektronen zur X, Y-Ebene bzw. ϱ, φ -Ebene. Nach einem früher gefundenen Resultate beschreiben die Elektronen des Ringes stationäre Bahnen, nämlich einen Kreis mit festem Radius a — wir wollen jetzt der Einfachheit halber den Index 0 bei a_0 weglassen — mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$$

Unter ϑ verstanden wir den Winkel zwischen der Richtung des Magnetfeldes und der Molekülachse, r hing mit der Stärke des magnetischen Feldes zusammen und war nach Gl. (4a).

$$r = \frac{e H}{2 \cdot m c \omega_0}$$

Entsprechend unseren allgemeinen Betrachtungen in § 8 führen wir statt der rechtwinkligen Koordinaten für die μ Elektronen allgemeine dimensionslose Koordinaten ein:

$$(23) \quad \begin{cases} \xi_{2k-1} = \frac{\varphi_k}{a} = 1 + \eta_{2k-1}, \\ \xi_{2k} = \varphi_k = a + \omega t + 2\pi \frac{k-1}{\mu} + \eta_{2k}, \\ \xi_{2\mu+k} = \frac{x_k}{a} = \eta_{2\mu+k}. \end{cases}$$

Setzen wir sämtliche $\eta_v = 0$, so erhalten wir unsere ursprüngliche stationäre Kreisbewegung; a bedeutet hierbei die Phase eines ersten Elektrons zur Zeit $t = 0$.

Die Beziehungen (23) gestatten nun die rechtwinkligen Koordinaten eines Elektrons auszudrücken durch die allgemeinen; es ist nämlich:

$$(23a) \quad \begin{cases} x_k = a \xi_{2k-1} \cos \xi_{2k}, \\ y_k = a \xi_{2k-1} \sin \xi_{2k}, \\ z_k = a \xi_{2\mu+k}. \end{cases}$$

Daraus leiten wir ab:

$$(24) \quad \begin{cases} \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} = \begin{cases} a \cos \xi_{2k} & \dots j = 2k - 1 \\ -a \xi_{2k-1} \sin \xi_{2k} & \dots j = 2k \\ 0 & \dots j \neq 2k - 1 \text{ oder } 2k, \end{cases} \\ \frac{\partial y_k}{\partial \xi_j} = \begin{cases} a \sin \xi_{2k} & \dots j = 2k - 1 \\ a \xi_{2k-1} \cos \xi_{2k} & \dots j = 2k \\ 0 & \dots j \neq 2k - 1 \text{ oder } 2k, \end{cases} \\ \frac{\partial z_k}{\partial \xi_j} = \begin{cases} a & \dots j = 2\mu + k \\ 0 & \dots j \neq 2\mu + k. \end{cases} \end{cases}$$

Um ferner die Störungskomponenten der äußeren Kräfte zu bilden, haben wir für unseren speziellen Fall die Wirkung eines homogenen Magnetfeldes (H_x, H_y, H_z) und der elektrischen Kraft \mathcal{E} einer Lichtwelle auf ein Elektron des Bohrschen Moleküls zu berücksichtigen. Wegen der Größe der sichtbaren Wellenlängen gegenüber dem Atomradius dürfen

wir die elektrische Kraft \mathfrak{E} für alle Elektronen im Molekül als gleich betrachten; bestimmt sei \mathfrak{E} durch ihre Komponenten

$$(25) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = E_x e^{i\omega t}, \\ \mathfrak{E}_y = E_y e^{i\omega t}, \\ \mathfrak{E}_z = E_z e^{i\omega t}. \end{cases}$$

Magnetfeld und elektrische Kraft üben nun auf ein,ktes Ringelektron eine Kraft aus:

$$\mathfrak{R} = -e \left\{ \mathfrak{E} + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathfrak{H}] \right\}$$

oder ausführlicher:

$$(26) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_{xk} = -e \left\{ \mathfrak{E}_x + \frac{1}{c} (\dot{y}_k H_z - \dot{z}_k H_y) \right\}, \\ \mathfrak{R}_{yk} = -e \left\{ \mathfrak{E}_y + \frac{1}{c} (\dot{z}_k H_x - \dot{x}_k H_z) \right\}, \\ \mathfrak{R}_{zk} = -e \left\{ \mathfrak{E}_z + \frac{1}{c} (\dot{x}_k H_y - \dot{y}_k H_x) \right\}. \end{cases}$$

Für die Kraftkomponenten nach den in (23) eingeführten Störungskoordinaten

$$\mathfrak{R}_j = \sum_1^{\mu} \left(\mathfrak{R}_{xk} \frac{\partial x_k}{\partial \xi_j} + \mathfrak{R}_{yk} \frac{\partial y_k}{\partial \xi_j} + \mathfrak{R}_{zk} \frac{\partial z_k}{\partial \xi_j} \right) \quad j=1, 2 \dots N$$

erhalten wir dann unter Benutzung der Gleichungen (24):

$$(26a) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_{2k-1} = a (\mathfrak{R}_{xk} \cos \xi_{2k} + \mathfrak{R}_{yk} \sin \xi_{2k}), \\ \mathfrak{R}_{2k} = a \xi_{2k-1} (-\mathfrak{R}_{xk} \sin \xi_{2k} + \mathfrak{R}_{yk} \cos \xi_{2k}), \\ \mathfrak{R}_{2\mu+k} = a \mathfrak{R}_{2k}. \end{cases}$$

Die weitere¹⁾ Rechnung ergibt, wenn wir abkürzend:

$$\alpha + \omega t + 2\pi \frac{k-1}{\mu} = \tau_k$$

setzen und in durchaus konsequenter Weise gegenüber der von erster Ordnung kleinen Größe \mathfrak{E} Ausdrücke von der Form

\mathfrak{E}^2 und $\frac{a}{c} H \dot{\eta}_j \eta_j$, vernachlässigen:

1) Näheres in der Dissertation.

$$\begin{aligned}
 (27) \quad \left\{ \begin{aligned}
 \mathfrak{R}_{2k-1} &= -ea \left\{ E_x e^{i\tau} \cos \tau_k + E_y e^{i\tau} \sin \tau_k \right. \\
 &\quad \left. + \frac{a}{c} [H_x (\omega + \omega \eta_{2k-1} + \dot{\eta}_{2k}) + \dot{\eta}_{2\mu+k} (H_x \sin \tau_k \right. \\
 &\quad \left. \left. - H_y \cos \tau_k) \right] \right\}, \\
 \mathfrak{R}_{2k} &= -ea \left\{ -E_x e^{i\tau} \sin \tau_k + E_y e^{i\tau} \cos \tau_k \right. \\
 &\quad \left. + \frac{a}{c} [-H_x \dot{\eta}_{2k-1} + \dot{\eta}_{2\mu+k} (H_x \cos \tau_k + H_y \sin \tau_k) \right\}, \\
 \mathfrak{R}_{2\mu+k} &= -ea \left\{ E_x e^{i\tau} + \frac{a}{c} [(H_y \cos \tau_k - H_x \sin \tau_k) (\dot{\eta}_{2k-1} - \omega \eta_{2k}) \right. \\
 &\quad \left. - (\omega + \omega \eta_{2k-1} + \dot{\eta}_{2k}) (H_y \sin \tau_k + H_x \cos \tau_k) \right\}.
 \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Nun haben wir bereits die säkulare Störung der zur Molekülachse parallelen Kraftkomponente des magnetischen Feldes gesondert berücksichtigt und H_x zu den das stationäre System definierenden Kräften gezählt. Wir müssen also nach den allgemeinen Betrachtungen von § 8 und der dort eingeführten Bezeichnungsweise — H_x besitzt kein Potential im gewöhnlichen Sinne — die Kraftkomponenten \mathfrak{R}_j zerlegen in

$$(27a) \quad \mathfrak{R}_j = \mathfrak{P}_j + \mathfrak{F}_j.$$

Hier bedeutet dann

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned}
 \mathfrak{P}_{2k-1} &= -\frac{ea^3}{c} H_x (\omega + \omega \eta_{2k-1} + \dot{\eta}_{2k}), \\
 \mathfrak{P}_{2k} &= +\frac{ea^3}{c} H_x \cdot \dot{\eta}_{2k-1}, \\
 \mathfrak{P}_{2\mu+k} &= 0.
 \end{aligned} \right.$$

Daraus entnehmen wir durch Vergleich mit (9):

$$(28a) \quad \left\{ \begin{aligned}
 P_{j_0} &= -\frac{ea^3 \omega}{c} H_x \text{ für } j = 2k - 1; \text{ sonst } = 0, \\
 P_{ji} &= -\frac{ea^3 \omega}{c} H_x \text{ für } j = 2k - 1, i = 2k - 1; \text{ sonst } = 0, \\
 P_j^{(i)} &= \mp \frac{ea^3}{c} H_x \text{ für } \begin{cases} j = 2k - 1 & i = 2k \text{ bzw.} \\ j = 2k & i = 2k - 1. \end{cases}
 \end{aligned} \right.$$

Für die störenden äußeren Kräfte \mathfrak{F}_j erhalten wir, wenn wir noch berücksichtigen

$$\cos \tau_k = \frac{e^{i(a+\omega t+2\pi \frac{k-1}{\mu})} + e^{-i(a+\omega t+2\pi \frac{k-1}{\mu})}}{2}$$

$$\sin \tau_k = \frac{e^{i(a+\omega t+2\pi \frac{k-1}{\mu})} - e^{-i(a+\omega t+2\pi \frac{k-1}{\mu})}}{2i}$$

und unter

$$\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{\mu}}$$

eine μ te primitive Einheitswurzel verstehen:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{2k-1} &= -\frac{ea}{2} \left\{ (E_x + iE_y) e^{-ia\varepsilon^{-(k-1)}} e^{i(s-\omega)t} \right. \\ &\quad \left. + (E_x - iE_y) e^{ia\varepsilon^{k-1}} e^{i(s+\omega)t} \right\} \\ &\quad + \frac{ea^3}{2c} i \eta_{2\mu+k} \left\{ (H_x - iH_y) e^{ia\varepsilon^{i\omega t} \varepsilon^{k-1}} \right. \\ &\quad \left. - (H_x + iH_y) e^{-ia\varepsilon^{-(k-1)}} e^{-i\omega t} \right\}, \\ \mathfrak{F}_{2k} &= +\frac{ea}{2} \left\{ (E_x + iE_y) e^{-ia\varepsilon^{-(k-1)}} e^{i(s-\omega)t} \right. \\ &\quad \left. - (E_x - iE_y) e^{ia\varepsilon^{k-1}} e^{i(s+\omega)t} \right\} \\ (29) \quad &\quad - \frac{ea^3}{2c} \eta_{2\mu+k} \left\{ (H_x - iH_y) e^{ia\varepsilon^{k-1}} e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. + (H_x + iH_y) e^{-ia\varepsilon^{-(k-1)}} e^{-i\omega t} \right\}, \\ \mathfrak{F}_{2\mu+k} &= -eaE_x e^{ist} \\ &\quad + \frac{ea^3}{2c} (H_x - iH_y) e^{ia\varepsilon^{i\omega t} \varepsilon^{k-1}} [\omega + \omega \eta_{2k-1} \\ &\quad + i\omega \eta_{2k} + \eta_{2k} - i\eta_{2k-1}] \\ &\quad + \frac{ea^3}{2c} (H_x + iH_y) e^{-ia\varepsilon^{-i\omega t} \varepsilon^{-(k-1)}} [\omega + \omega \eta_{2k-1} \\ &\quad - i\omega \eta_{2k} + \eta_{2k} + i\eta_{2k-1}]. \end{aligned}$$

In dieser Darstellung erscheint die auf das Molekül auffallende elektrische Welle in drei Bestandteile zerlegt, nämlich in eine lineare, parallel zur Molekülachse gerichtete Komponente, proportional E_x , und in zwei entgegengesetzt rotierende zirkular polarisierte Komponenten, proportional $E_x + iE_y$ und $E_x - iE_y$. Während bei E_x die ursprüngliche Frequenz s durch die Bewegung des Elektronenringes nicht geändert wird, ist, wie leicht einzusehen ist, die im Sinne der Ring-

bewegung drehende Welle ($E_x + iE_y$) mit einer Frequenz $s - \omega$, die im entgegengesetzten Sinne drehende Welle ($E_x - iE_y$) mit einer Frequenz $s + \omega$ behaftet.

§ 6. Lagrangesche Funktion für den Elektronenring eines Bohrschen Moleküls; Eigenschaften der Koeffizienten a_{ji} und deren Berechnung.

Nach Gleichung (17) können wir die Störungen der Ringelektronen unter Voraussetzung einer periodischen Form für die störende Kraft darstellen durch $N = 3\mu$ lineare Gleichungen:

$$\sum_1^N a_{ji} \eta_i = F_j e^{i(s - \omega_j)t}$$

$$j = 1, 2 \dots N. (\nu = 1, 2 \dots n).$$

Es handelt sich nun darum, diese Koeffizienten a_{ji} für unser spezielles Problem kennen zu lernen. Wir definierten sie in Gleichung (12) folgendermaßen:

$$a_{ji} = -B_{ij}p^2 + i(C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(i)})p - (A_{ij} + P_jv).$$

Die Werte für P_{ji} und $P_j^{(i)}$ kennen wir bereits; sie sind durch die Formel (28a) gegeben. Unter p haben wir die Frequenz der störenden äußeren Kraft zu verstehen. Um endlich die Koeffizienten A_{ij} , B_{ij} , usw. abzuleiten — sie sind durch die Beziehung (8) festgelegt — ist es nötig, den Ausdruck für die Lagrangesche Funktion des Elektronenringes im gestörten Zustande zu bilden. Wir brauchen jedoch diese etwas umständlichen Rechnungen nicht von neuem durchzuführen, da wir uns dabei auf die Resultate Sommerfelds in der Elster u. Geitel-Festschrift beziehen können.

Die Lagrangesche Funktion setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Elektronen und deren potentieller Energie. Erstere ist gegeben durch:

$$T = \frac{m}{2} \sum_1^\mu \left\{ \dot{\varphi}_k^2 + \varphi_k^2 \dot{\varphi}_k + z_k^2 \right\}.$$

Führen wir unsere Störungskordinaten η ein und berück-

sichtigen nur die Glieder 2. Ordnung, so bleibt (Sommerfeld I. § 11):

$$(30) \left\{ T = \frac{m}{2} a^2 \sum_1^{\mu} \left\{ \eta_{2k-1}^2 + \omega^2 \eta_{2k-1}^2 + \eta_{2k}^2 \right. \right. \\ \left. \left. + 4\omega \eta_{2k-1} \eta_{2k} + \eta_{2\mu+k}^2 \right\} \right.$$

Wir werden später sehen, daß es ausreicht, die Koeffizienten a_{ji} zu kennen für $j = 1, 2$ und $2\mu + 1$. Demgemäß genügt es, lediglich die potentielle Energie eines ersten Elektrons zu bilden. Sie besteht aus zwei Anteilen U_1 und V_1 , die herrühren von der Lage des Elektrons zu den übrigen Elektronen des Ringes bzw. zu den positiven Kernen. Es ist dann:

$$U_1 = \sum_1^{\mu} e^2 [\varrho_1^2 + \varrho_k^2 - 2\varrho_1 \varrho_k \cos(\varphi_1 - \varphi_k) + (z_1 - z_k)^2]^{-\frac{1}{2}}.$$

Wenn wir wiederum nur Glieder 2. Ordnung in den Störungskordinaten berücksichtigen, ergibt sich [Sommerfeld I. Gl. (41a)]:

$$(31) \left\{ U_1 = \sum_2^{\mu} \frac{e^2}{16a \sin \pi \frac{(k-1)}{\mu}} \left\{ \left(3 - \frac{1}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} \right) (\eta_1^2 + \eta_{2k-1}^2) \right. \right. \\ + \left(3 + \frac{\cos 2\pi \frac{(k-1)}{\mu}}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} \right) 2\eta_1 \eta_{2k-1} + \frac{\cos^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu} + 1}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} (\eta_3 - \eta_{2k})^2 \\ - 2 \operatorname{ctg} \frac{\pi (k-1)}{\mu} (\eta_1 + \eta_{2k-1})(\eta_3 - \eta_{2k}) \\ \left. \left. - \frac{1}{\sin^2 \pi \frac{(k-1)}{\mu}} (\eta_{2\mu+1} - \eta_{2\mu+k})^2 \right\} \right.$$

Für V_1 finden wir, wenn $d_i = \delta_i a$ den Abstand eines iven Kernes von der Ebene der Ringelektronen bedeutet (Sommerfeld I. § 18):

$$\begin{aligned}
 V_1 &= - \sum_1^{\mu'} e e_i' [e_1^2 + (d_i - z_1)^2]^{-\frac{1}{2}} \\
 &= - \sum_1^{\mu'} \frac{e e_i'}{a} [(1 + \eta_1)^2 + (\delta_i - \eta_{2\mu+1})^2]^{-\frac{1}{2}}.
 \end{aligned}$$

Bei symmetrischer Verteilung der Kerne ergeben die Glieder 2. Ordnung:

$$(32) \quad V_1 = - \frac{e^3}{2a} \left\{ \sum_1^{\mu'} \frac{e_i'}{2a} \frac{2 - \delta_i^2}{(1 + \delta_i^2)^{\frac{3}{2}}} \eta_1^2 + \sum_1^{\mu'} \frac{e_i'}{e} \frac{2\delta_i^2 - 1}{(1 + \delta_i^2)^{\frac{3}{2}}} \eta_{2\mu+1}^2 \right\}.$$

Aus (30), (31) und (32) ersehen wir, daß in dem Ausdrucke für die Lagrangesche Funktion keine Koeffizienten A_{ij} , B_{ij} usw. auftreten, für welche

$$i < 2\mu + 1; \quad j > 2\mu + 1$$

oder

$$i > 2\mu + 1; \quad j < 2\mu + 1.$$

Daraus und aus Beziehung (28a) folgt, daß das Schema der a_{ij} folgendermaßen in zwei Gruppen zerfällt:

a_{11}	a_{12}	.	$a_{1, 2\mu}$	0	.	.	.	0
a_{21}	a_{22}	.	$a_{2, 2\mu}$
.
.
.
$a_{2\mu, 1}$	$a_{2\mu, 2}$.	$a_{2\mu, 2\mu}$	0	.	.	.	0
0	.	.	0	$a_{2\mu+1, 2\mu+1}$.	.	.	$a_{2\mu+1, 2\mu}$
.
.
0	.	.	0	$a_{2\mu, 2\mu+1}$.	.	.	$a_{2\mu, 2\mu}$

Nun ist in unserem Elektronenring jedes Elektron gleichberechtigt, und es müssen also durch zyklische Vertauschung die Bewegungsgleichungen für die μ Elektronen ineinander übergeführt werden können. Dementsprechend wird das System der a_{ij} durch ein ihm äquivalentes ersetzt werden können, nämlich durch:

$$\begin{array}{cccccccc}
 a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & \dots & a_{2\mu} & 0 & \dots & 0 \\
 b_{2\mu} & b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_{2\mu-1} & 0 & \dots & 0 \\
 a_{2\mu-1} & a_{2\mu} & a_1 & a_2 & \dots & a_{2\mu-2} & 0 & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & \dots \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & \dots & 0 \\
 b_2 & b_3 & \dots & \dots & \dots & b_1 & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & c_1 & c_2 & \dots & c_\mu \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & c_\mu & c_1 & \dots & c_{\mu-1} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & c_2 & \dots & \dots & c_1
 \end{array}$$

Nach dieser neuen Bezeichnungsweise¹⁾ gilt offenbar:

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{lll} a_1 = a_{11} & = a_{33} & = a_{55} \dots \\ a_2 = a_{12} & = a_{34} & = a_{56} \dots \\ b_{2\mu} = a_{21} & = a_{43} & = \dots \\ b_1 = a_{22} & = a_{44} & = \dots \\ c_1 = a_{2\mu+1, 2\mu+1} = a_{2\mu+2, 2\mu+2} = & \dots & \dots \\ c_2 = a_{2\mu+1, 2\mu+2} = a_{2\mu+2, 2\mu+3} = & \dots & \dots \end{array} \right.$$

Machen wir davon Gebrauch und vergleichen die Formeln (30), (31) und (32) mit (12) und dem Ausdrucke (8) für die Lagrangesche Funktion, so erhalten wir als Beiträge für unsere a_j nach den Rechnungen Sommerfelds:

Beitrag von T (Sommerfeld I. § 11):

$$(30a) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{zu} & \begin{array}{cccc} a_1 & a_2 & a_3 & \dots & a_{2\mu} \\ m a^2 (-p^2 - \omega^2) & -2i\omega p & 0 & \dots & 0 \end{array} \\ \text{zu} & \begin{array}{cccc} b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_{2\mu} \\ m a^2 (-p^2) & 0 & 0 & \dots & +2i\omega p \end{array} \\ \text{zu} & \begin{array}{cccc} c_1 & c_2 & \dots & \dots & c_\mu \\ m a^2 (-p^2) & 0 & \dots & \dots & 0 \end{array} \end{array} \right.$$

Beitrag von U (Sommerfeld I. § 12):

1) Sie stimmt genau überein mit derjenigen bei Sommerfeld I. (Gleichungen (30).)

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \text{zu} \\ \frac{e^3}{8a} \left(\sum_1^{\mu-1} \frac{a_1}{\sin^3 \frac{\pi k}{\mu}}; - \sum \frac{a_2}{\sin^3 \frac{\pi k}{\mu}}; \frac{a_3}{\sin^3 \frac{\pi}{\mu}}; \frac{a_4}{\sin^3 \frac{\pi}{\mu}}; \right. \\ \quad \left. \frac{a_5}{\sin^3 \frac{2\pi}{\mu}}; \frac{a_{2\mu}}{\sin^3 \frac{\mu-1}{\mu} \pi} \right); \\ \text{zu} \\ \frac{e^3}{8a} \left(\sum_1^{\mu-1} \frac{b_1}{\sin^3 \frac{\pi k}{\mu}}; - \frac{b_2}{\sin^3 \frac{\pi}{\mu}}; - \frac{b_3}{\sin^3 \frac{\pi}{\mu}}; - \frac{b_4}{\sin^3 \frac{2\pi}{\mu}}; \right. \\ \quad \left. - \frac{b_5}{\sin^3 \frac{2\pi}{\mu}}; - \sum \frac{b_{2\mu}}{\sin^3 \frac{\pi k}{\mu}} \right); \\ \text{zu} \\ \frac{e^3}{8a} \left(- \sum_1^{\mu-1} \frac{c_1}{\sin^3 \frac{\pi k}{\mu}}; \frac{c_2}{\sin^3 \frac{\pi}{\mu}}; \frac{c_3}{\sin^3 \frac{2\pi}{\mu}}; \frac{c_4}{\sin^3 \frac{3\pi}{\mu}}; \frac{c_{\mu}}{\sin^3 \frac{\mu-1}{\mu} \pi} \right). \end{array} \right.
 \end{aligned}
 \tag{31a}$$

Beitrag von V (Sommerfeld I. § 13):

$$\begin{aligned}
 & \text{zu} \\
 & \frac{e^3}{8a} \sum_1^{\mu'} \frac{a_1'}{e} \frac{2 - \delta_1'^2}{(1 + \delta_1')^{\frac{3}{2}}}; \quad - \frac{e^3}{a} \sum_1^{\mu'} \frac{c_1'}{e} \frac{2 \delta_1'^2 - 1}{(1 + \delta_1')^{\frac{3}{2}}}.
 \end{aligned}
 \tag{32a}$$

Hier haben wir endlich auch die magnetische Kraft H_z zu berücksichtigen, die wir in die Kraftkomponente \mathfrak{P}_j aufgenommen haben. Es beträgt nach (28a) und (12) der Beitrag von \mathfrak{P}_j zu

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \begin{array}{l} \frac{e a^3 \omega H_z}{e} \quad \frac{i p e a^3 H_z}{e} \quad - \frac{i p e a^3 H_z}{e} \\ \text{oder} \\ 2 m a^3 \omega^2 \left(\frac{e H_z}{2 c m \omega} + \frac{i p}{\omega} \frac{e H_z}{2 c m \omega} - \frac{i p}{\omega} \frac{e H_z}{2 c m \omega} \right). \end{array} \right.
 \end{aligned}
 \tag{28b}$$

In den Ausdrücken für U und V kann statt e^2/a geschrieben werden $ma^2\omega\rho$, wobei

$$\rho = \frac{e^2}{ma^2\omega^2}$$

eine unbenannte Größe von der Ordnung Eins bedeutet. Für die Koeffizienten a_{ii} , a_i , b_i , c_i , ebenso für A_{ii} , B_{ii} , p^2 usw., folgt daraus als gemeinsame Größenordnung $ma^2\omega^2$; wir werden davon in den folgenden Abschnitten Gebrauch machen.

§ 7. Die Störungsgleichungen unseres Problems; Anwendung auf den speziellen Fall, daß keine störenden elektrischen Kräfte vorhanden sind.

Nach Gleichung (15) und (29) lauten die Störungsgleichungen für unsere Ringelektronen unter dem Einflusse eines homogenen Magnetfeldes und der elektrischen Kräfte einer Lichtwelle:

$$L \text{ (Linke Seite)} = R \text{ (Rechte Seite).}$$

Dabei bedeutet für $j = 2k - 1$:

$$(34) \left\{ \begin{aligned} L &= \sum_1^{2\mu} [B_{ij} \eta_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)}) \eta_i - (A_{ij} + P_{ij}) \eta_i], \\ R &= -\frac{ea}{2} \left\{ (E_x + iE_y) e^{-i\alpha} e^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \right. \\ &\quad \left. + (E_x - iE_y) e^{i\alpha} e^{k-1} e^{i(s+\omega)t} \right\} \\ &\quad + \frac{ea^2}{2c} i \eta_{2\mu+k} \left\{ (H_x - iH_y) e^{i\alpha} e^{k-1} e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. - (H_x + iH_y) e^{-i\alpha} e^{-(k-1)} e^{-i\omega t} \right\}, \end{aligned} \right.$$

für $j = 2k$:

$$(34a) \left\{ \begin{aligned} L &= \sum_1^{2\mu} [B_{ij} \eta_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(0)}) \eta_i - (A_{ij} + P_{ij}) \eta_i], \\ R &= \frac{ea^2}{2c} i \left\{ (E_x + iE_y) e^{-i\alpha} e^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \right. \\ &\quad \left. - (E_x - iE_y) e^{i\alpha} e^{k-1} e^{i(s+\omega)t} \right\} \\ &\quad - \frac{ea^2}{2c} \eta_{2\mu+k} \left\{ (H_x - iH_y) e^{i\alpha} e^{k-1} e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. + (H_x + iH_y) e^{-i\alpha} e^{-(k-1)} e^{-i\omega t} \right\}; \end{aligned} \right.$$

für $j = 2\mu + k$:

$$\begin{aligned}
 L &= \sum_{2\mu+1}^{3\mu} [B_{ij} \eta_i + (C_{ij} - C_{ji} - P_j^{(i)}) \eta_i - (A_{ij} + P_{ij}) \eta_i], \\
 R &= -ea E_x e^{i\omega t} + \frac{ea^2}{2c} \left\{ (H_x - iH_y) e^{i\alpha} e^{i\omega t} e^{k-1} \right. \\
 (34b) \quad &\quad \left. [\omega + \omega \eta_{2k-1} + i\omega \eta_{2k} + \dot{\eta}_{2k} - i\dot{\eta}_{2k-1}] \right\} \\
 &\quad + \frac{ea^2}{2c} \left\{ (H_x + iH_y) e^{-i\alpha} e^{-i\omega t} e^{-(k-1)} \right. \\
 &\quad \left. [\omega + \omega \eta_{2k-1} - i\omega \eta_{2k} + \dot{\eta}_{2k} + i\dot{\eta}_{2k-1}] \right\}.
 \end{aligned}$$

Da wir auf eine strenge Lösung dieses Gleichungssystems selbstverständlich verzichten müssen, suchen wir ihm durch ein sukzessives Näherungsverfahren gerecht zu werden; es liegt dies auch ganz im Rahmen unserer bisherigen Betrachtungsweise. Maßgebend soll für uns dabei auch der Gesichtspunkt sein, Störungen nur insoweit abzuleiten, als es für die Bildung des elektrischen Momentes notwendig ist.

Wir machen von den Gleichungen (34) zunächst Gebrauch für den Fall, daß keine äußeren elektrischen Kräfte vorhanden sind ($E_x = E_y = E_z = 0$); wir erhalten dann die Bewegung der Ringelektronen eines Bohrschen Moleküls, das außer einer zur Molekülachse parallelen magnetischen Kraft auch durch eine hierzu senkrechte beeinflusst wird. Sukzessive vorgehend, setzen wir fürs erste die äquatorialen Störungen η_{k2-1} und η_{2k} gleich Null und berechnen aus (34b) die axialen Störungen $\eta_{2\mu+k}$. Ihre Größenordnung entnehmen wir durch Vergleich der Ausdrücke links und rechts; unter Berücksichtigung der Resultate des vorigen Abschnittes für die Koeffizienten A_{ij} usw., ergibt sich die Ordnung von $\eta_{2\mu+k}$ zu:

$$ma^2\omega^2\eta_{2\mu+k} \sim \frac{ea^2}{c} H \cdot \omega.$$

Nun erinnern wir uns der in Gleichung (4) eingeführten dimensionslosen Zahl

$$r = \frac{eH}{2cm\omega_0} \ll 1.$$

Unter Vernachlässigung von r^2 gegenüber Eins — dies

war bereits unser Standpunkt in § 2 — erhalten wir die folgenden Größenordnungen:

$$\eta_{2\mu+k} \sim \frac{eH}{cm\omega} \sim r,$$

$$\dot{\eta}_{2\mu+k} \sim \omega \eta_{2\mu+k} \sim \omega r.$$

Mit dem Auftreten von $\eta_{2\mu+k}$ sind nach (34) und (34a) notwendig auch äquatoriale Störungen verbunden; diese sind aber bei Zugrundelegung der soeben für $\eta_{2\mu+k}$ gefundenen Größenordnung klein von der Ordnung r^2 und müssen daher vernachlässigt werden.

Von den allein in Betracht kommenden axialen Kraftkomponenten, die sich als Summe zweier Exponentialglieder darstellen, berücksichtigen wir nach (17) zunächst nur den ersten Term von der Form

$$\frac{e a^2}{2c} (H_x - i H_y) \omega e^{i a k - 1} e^{i \omega t}.$$

Entsprechend dieser äußeren Anregung, die für ein k^{tes} und $(k+1)^{\text{tes}}$ Elektron sich lediglich um den Phasenfaktor ε^{+1} unterscheidet, wird für die zugehörigen Schwingungen gelten:

$$\eta_{2\mu+1} = \varepsilon^{-1} \eta_{2\mu+2} = \varepsilon^{-2} \eta_{2\mu+3} = \dots = \varepsilon^{-(\mu-1)} \eta_{3\mu}.$$

$$\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = \dots = \eta_{2\mu-1} = \eta_{2\mu} = 0.$$

Welches elektrische Moment wird dadurch hervorgerufen? Nach den Gleichungen (22) und (24) erhalten wir allgemein für das elektrische Moment unseres Elektronenringes im Falle einer Störung, wenn wir noch Exponentialfunktionen einführen an Stelle der trigonometrischen:

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_x &= -\frac{e a}{2} \sum_1^{\mu} \left\{ e^{i(a+\omega t)} \varepsilon^{k-1} (\eta_{2k-1} + i \eta_{2k}) \right. \\ &\quad \left. + e^{-i(a+\omega t)} \varepsilon^{-(k-1)} (\eta_{2k-1} - i \eta_{2k}) \right\}, \\ \mathfrak{M}_y &= \frac{e a i}{2} \sum_1^{\mu} \left\{ e^{i(a+\omega t)} \varepsilon^{k-1} (\eta_{2k-1} + i \eta_{2k}) \right. \\ &\quad \left. - e^{-i(a+\omega t)} \varepsilon^{-(k-1)} (\eta_{2k-1} - i \eta_{2k}) \right\}, \\ \mathfrak{M}_z &= -e a \sum_1^{\mu} \eta_{2\mu+k}. \end{aligned} \right.$$

Für unseren speziellen Fall entnehmen wir daraus:

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_y = 0.$$

$$\mathfrak{M}_x = -ea \sum_1^{\mu} \eta_{2\mu+k} = -ea \eta_{2\mu+1} (1 + \varepsilon + \varepsilon^2 + \dots \varepsilon^{\mu-1}) = 0.$$

\mathfrak{M}_x verschwindet, weil die Summe von μ aufeinanderfolgenden Potenzen einer primitiven μ ten Einheitswurzel gleich Null ist.

Ganz analog wird der zweite Term der axialen Kraftkomponente

$$\frac{ea^2}{2c} (H_x + iH_y) \omega e^{-i\alpha} \varepsilon^{-(k-1)} e^{-i\omega t}$$

— jetzt ist die äußere Anregung für zwei benachbarte Elektronen um den Phasenfaktor ε^{-1} verschieden — eine Schwingung verursachen:

$$\eta_{2\mu+1} = \varepsilon \eta_{2\mu+2} = \varepsilon^2 \eta_{2\mu+3} = \dots \varepsilon^{\mu-1} \eta_{2\mu} \\ \eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \eta_4 = \dots = \eta_{2\mu-1} = \eta_{2\mu} = 0.$$

Wiederum ergibt sich nach (35) ein elektrisches Moment:

$$\mathfrak{M}_x = \mathfrak{M}_y = 0$$

$$\mathfrak{M}_z = -ea \eta_{2\mu+1} (1 + \varepsilon^{-1} + \varepsilon^{-2} + \dots \varepsilon^{-(\mu-1)}) = 0.$$

Solange also keine störenden elektrischen Kräfte vorhanden sind, wird bei Vernachlässigung von r^2 gegenüber Eins ein homogenes Magnetfeld an einem allgemein orientierten symmetrischen Molekül kein elektrisches Moment hervorrufen.

§ 8. Auflösung der Störungsgleichungen für den allgemeinen Fall der Einwirkung eines homogenen Magnetfeldes und elektrischer Kräfte auf das Molekül.

Wir gehen nun über zur Auflösung der Störungsgleichungen für unser eigentliches Problem, nach welchem außer einem homogenen Magnetfelde auch die elektrischen Kräfte einer Lichtwelle die Elektronenbahnen im Moleküle stören. Entsprechend unserer Zerlegung der Lichtwelle in zwei entgegengesetzt drehende, zirkular polarisierte und eine lineare Komponente, stellen wir den Einfluß dieser einzelnen Bestandteile gesondert fest. Die Gesamtwirkung der auffallenden Welle gewinnen wir dann durch Superposition der Wirkungen ihrer Komponenten.

I. Fall. — Störung der Elektronenbahnen durch die im Sinne der Ringbewegung drehenden, zirkular polarisierten Welle $(E_x + i E_y) e^{i(s-\omega)t}$. ($E_z - i E_y = E_z = 0$).

Wir denken uns die Störungen wieder sukzessive auseinander hervorgehend. Die elektrische Anregung wird nur äquatoriale Veränderungen in den Bahnen der Elektronen hervorrufen, die wir den Gleichungen (34) und (34a) entnehmen, indem wir zunächst $\eta_{2\mu+k} = \dot{\eta}_{2\mu+k} = 0$ setzen. Infolge H_x und H_y geben diese äquatorialen Störungen dann Veranlassung zu axialen Kräften von der Größenordnung $eaE.r$. Gegenüber der elektrischen Anregung von der Ordnung eaE dürfen letztere und die zugehörigen axialen Schwingungen nicht vernachlässigt werden; dagegen sind dadurch weiter bedingte äquatoriale Kräfte bereits von der Ordnung $eaE.r^2$ und kommen nicht mehr in Betracht. Es besteht demnach für diesen Fall eine Koppelung zwischen äquatorialen und axialen Schwingungen, und zwar vermittelt der magnetischen Kraftkomponenten H_x und H_y .

Unter Berücksichtigung von (17) nehmen nun die Gleichungen (34) und (34a) für die radialen und azimuthalen Störungen die Form an:

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_1^{2\mu} i a_{2k-1,i} \eta_i = -\frac{ea}{2} (E_x + i E_y) e^{-ia} \varepsilon^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \\ \sum_1^{2\mu} i a_{2k,i} \eta_i = \frac{ea i}{2} (E_x + i E_y) e^{-ia} \varepsilon^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \end{array} \right. \\ k = 1, 2 \dots \mu.$$

Für zwei aufeinanderfolgende Elektronen unterscheidet sich die elektrische Anregung nur um einen Phasenfaktor ε^{-1} , und es werden darum die äquatorialen Schwingungen in folgendem Zusammenhange stehen:

$$\eta_1 = \varepsilon \eta_3 = \varepsilon^3 \eta_5 = \dots = \varepsilon^{\mu-1} \eta_{2\mu-1}$$

$$\eta_2 = \varepsilon \eta_4 = \varepsilon^3 \eta_6 = \dots = \varepsilon^{\mu-1} \eta_{2\mu}.$$

Ersetzen wir nun die Koeffizienten a_{μ} durch die einfachere Bezeichnungsweise der a_i und b_i , die wir durch die Beziehungen (33) eingeführt haben, so erhält man für $k=1$ aus dem System (36):

$$(36a) \quad \begin{cases} u_1 \eta_1 + u_2 \eta_2 = -\frac{e a}{2} (E_x + i E_y) e^{i(s-\omega)t} e^{-i a}, \\ \varepsilon^{-1} v_2 \eta_1 + v_1 \eta_2 = \frac{i a e}{2} (E_x + i E_y) e^{i(s-\omega)t} e^{-i a}. \end{cases}$$

Dabei gelten offenbar folgende Abkürzungen:

$$(37) \quad \begin{cases} u_1 = a_1 + \varepsilon^{-1} a_3 + \dots + \varepsilon^{-(\mu-1)} a_{2\mu-1}, \\ u_2 = a_2 + \varepsilon^{-1} a_4 + \dots + \varepsilon^{-(\mu-1)} a_{2\mu}, \\ v_1 = b_1 + \varepsilon^{-1} b_3 + \dots + \varepsilon^{-(\mu-1)} b_{2\mu-1}, \\ v_2 = b_2 + \varepsilon^{-1} b_4 + \dots + \varepsilon^{-(\mu-1)} b_{2\mu}. \end{cases}$$

Die Auflösung der linearen Gleichungen (36a) ergibt:

$$(38) \quad \begin{cases} \eta_1 = \dots = \varepsilon^{k-1} \eta_{2k-1} = \dots = \alpha_1 e^{i(s-\omega)t} e^{-i a}, \\ \eta_2 = \dots = \varepsilon^{k-1} \eta_{2k} = \dots = \alpha_2 e^{i(s-\omega)t} e^{-i a}, \\ \alpha_1 = -\frac{e a}{2} \frac{v_1 + i u_2}{u_1 v_1 - \varepsilon^{-1} u_2 v_2} (E_x + i E_y), \\ \alpha_2 = +\frac{i e a}{2} \frac{u_1 - i \varepsilon^{-1} v_2}{u_1 v_1 - \varepsilon^{-1} u_2 v_2} (E_x + i E_y). \end{cases}$$

Wir stellen noch folgende Größenordnung fest

$$\eta_{2k-1} \sim \eta_{2k} \sim \frac{e a E}{m a^3 \omega^2},$$

$$\dot{\eta}_{2k-1} \sim \dot{\eta}_{2k} \sim \omega \eta_{2k-1} \sim \frac{e a E}{m a^3 \omega}.$$

und bilden sodann nach (34b) die infolge der äquatorialen Störungen hervorgerufene axiale Kraftkomponente für ein ktes Elektron:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{2\mu+k} = \frac{e a^3}{2 c} & \left\{ (H_x - i H_y) e^{i a} e^{i \omega t} \varepsilon^{k-1} (\omega \eta_{2k-1} + i \omega \eta_{2k} \right. \\ & \left. + \dot{\eta}_{2k} - i \dot{\eta}_{2k-1}) \right. \\ & \left. + (H_x + i H_y) e^{-i a} e^{-i \omega t} \varepsilon^{-(k-1)} (\omega \eta_{2k-1} - i \omega \eta_{2k} \right. \\ & \left. + \dot{\eta}_{2k} + i \dot{\eta}_{2k-1}) \right\}. \end{aligned}$$

Wie bereits bemerkt wurde, ist die Ordnung dieser axialen Kraft:

$$\mathfrak{F}_{2\mu+k} \sim \frac{e a^3}{c} H \omega \eta_{2k} \sim r e a E.$$

Die weitere Ausrechnung ergibt, wenn man $\mathfrak{F}_{2\mu+k}$ auf die in Beziehung (16) vorausgesetzte Form $(\mathfrak{F}_j = \sum F_{j\nu} e^{i(s-\omega_\nu)t})$ bringt:

$$F_{2\mu+k,1} e^{i(s-\omega_1)t} = \frac{e a^2}{2c} (H_x - i H_y) s (\alpha_1 + i \alpha_2) e^{ist} (\omega_1 = 0),$$

$$F_{2\mu+k,2} e^{i(s-\omega_2)t}$$

$$= \frac{e a^2}{2c} (H_x + i H_y) e^{-2ia} (\alpha_1 - i \alpha_2) (2\omega - s) e^{-2(k-1)i(s-2\omega)t} \\ (\omega_2 = 2\omega).$$

Dieser zweifachen Anregung mit verschiedener Frequenz entsprechend wird die axiale Schwingung in zwei Komponenten zu zerlegen sein:

$$\eta_{2\mu+k} = \eta_{2\mu+k}^{(1)} + \eta_{2\mu+k}^{(2)}.$$

Für die erste Komponente ergeben die Störungsgleichungen (34b) wieder unter Benutzung von (17):

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{2\mu+1}^{2\mu} a_{2\mu+k,i} \eta_i^{(1)} = \frac{e a^2}{2c} (H_x - i H_y) s (\alpha_1 + i \alpha_2) e^{ist}, \\ k = 1, 2, \dots, \mu. \end{array} \right.$$

Hier ist die Anregung $F_{2\mu+k,1}$ für alle Elektronen dieselbe; es werden also auch die zugehörigen Schwingungen sämtlich einander gleich sein:

$$\eta_{2\mu+1}^{(1)} = \dots \eta_{2\mu+k}^{(1)} = \dots \eta_{3\mu}^{(1)}.$$

Führen wir noch mit Hilfe der Beziehungen (33) die Koeffizienten c_i ein, so folgt aus dem System (39) die einfache Gleichung:

$$(39a) \quad \sum_1^\mu c_\nu \eta_{2\mu+1}^{(1)} = \frac{e a^2}{2c} \cdot s (\alpha_1 + i \alpha_2) (H_x - i H_y) e^{ist},$$

und daraus:

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \eta_{2\mu+1}^{(1)} = \dots \eta_{2\mu+k}^{(1)} = \dots \eta_{3\mu}^{(1)} = \alpha_3 e^{ist}, \\ \alpha_3 = \frac{e a^2}{2c} s \frac{(\alpha_1 + i \alpha_2) (H_x - i H_y)}{\sum_1^\mu c_\nu}. \end{array} \right.$$

Für die zweite Komponente der axialen Schwingung $F_{2\mu+k,2}$ gilt dagegen:

$$\eta_{2\mu+1}^{(2)} = \varepsilon^2 \eta_{2\mu+2}^{(2)} = \varepsilon^4 \eta_{2\mu+3}^{(2)} = \dots = \varepsilon^{2(\mu-1)} \eta_{3\mu}^{(2)},$$

und man erhält an Stelle von (39a) und (40) in ganz analoger Weise:

$$(41) \left\{ \begin{aligned} \eta_{2\mu+1}^{(2)} \sum_1^{\mu} s^{2\nu} c_{\nu} &= F_{2\mu+1,2} e^{i(s-2\omega)t}, \\ \eta_{2\mu+1}^{(2)} = \dots = e^{2(k-1)} \eta_{2\mu+k}^{(2)} = \dots &= \alpha_4 e^{i(s-2\omega)t} e^{-2i\omega}, \\ \alpha_4 &= \frac{e a^2}{2c} \frac{(H_x + i H_y)(\alpha_1 - i \alpha_2)(2\omega - s)}{\sum_1^{\mu} s^{2\nu} c_{\nu}}. \end{aligned} \right.$$

Die Größenordnung der axialen Schwingungen $\eta_{2\mu+k}^{(1)}$ und $\eta_{2\mu+k}^{(2)}$ findet man übereinstimmend mit $r \frac{e a E}{m a^2 \omega^3}$; die daraus wieder folgenden äquatorialen Kräfte sind dann nach (34a) bereits von der zu vernachlässigenden Ordnung $e a E \cdot r^2$.

Wir bilden sogleich das elektrische Moment, das durch unsere erste zirkulare Partialwelle erzeugt wird. In Gleichung (35) haben wir allgemein den Ausdruck für das elektrische Moment eines Elektronenringes aufgestellt und wir können daraus für unseren ersten Fall entnehmen:

$$(42) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_{x1} &= -\frac{e a}{2} \left\{ \mu (\eta_1 + i \eta_2) e^{i(a+\omega)t} \right. \\ &\quad \left. + (\eta_1 - i \eta_2) e^{-i(a+\omega)t} \sum_0^{\mu-1} \frac{1}{s^{2\nu}} \right\}, \\ \mathfrak{M}_{y1} &= +\frac{e a i}{2} \left\{ \mu (\eta_1 + i \eta_2) e^{i(a+\omega)t} \right. \\ &\quad \left. - (\eta_1 - i \eta_2) e^{-i(a+\omega)t} \sum_0^{\mu-1} \frac{1}{s^{2\nu}} \right\}, \\ \mathfrak{M}_{z1} &= -e a \mu \eta_{2\mu+1}^{(1)} - e a \eta_{2\mu+1}^{(2)} \sum_0^{\mu-1} \frac{1}{s^{2\nu}}, \end{aligned} \right.$$

oder indem wir die Störungswerte für ein erstes Elektron einsetzen:

$$(42a) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_{x1} &= -\frac{e a}{2} e^{i(s-\omega)t} \left\{ (\alpha_1 + i \alpha_2) \mu e^{i\omega t} \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_1 - i \alpha_2) e^{-2i\omega} e^{-i\omega t} \sum_0^{\mu-1} \frac{1}{s^{2\nu}} \right\}, \end{aligned} \right.$$

$$(42a) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{y1} = -\frac{ea\dot{i}}{2} e^{i(s-\omega)t} \left\{ (\alpha_1 + i\alpha_2) \mu e^{i\omega t} \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. - (\alpha_1 - i\alpha_2) e^{-2ia} e^{-i\omega t} \sum_0^{\mu-1} \frac{1}{s^{2\nu}} \right\}, \\ \mathfrak{M}_{x1} = -ea\mu\alpha_3 e^{i\omega t} - ea\alpha_4 e^{-2ia} e^{i(s-2\omega)t} \sum_0^{\mu-1} \frac{1}{s^{2\nu}} \end{cases}.$$

Mitteln wir über alle Werte a — a bedeute die Phase eines ersten Elektrons zur Zeit $t=0$ —, so ergibt unsere erste Partialwelle einen Beitrag für das elektrische Moment:

$$(43) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x1} = -\frac{ea}{2} \mu e^{i\omega t} (\alpha_1 + i\alpha_2), \\ \mathfrak{M}_{y1} = +\frac{ea\dot{i}}{2} \mu e^{i\omega t} (\alpha_1 + i\alpha_2), \\ \mathfrak{M}_{z1} = -ea\mu e^{i\omega t} \alpha_3. \end{cases}$$

Es sei noch bemerkt, daß die erzwungene Frequenz p in den Ausdrücken u_1, v_1, u_2, v_2 gleich $(s - \omega)$, in der Summe Σc , dagegen gleich s zu setzen ist.

II. Fall. — Störung der Elektronenbahnen durch die im entgegengesetzten Sinne der Ringbewegung drehende, zirkularpolarisierte Welle ($E_x - iE_y$) $e^{i(s+\omega)t}$. ($E_x + iE_y = E_z = 0$).

Wiederum kommen die „magnetischen Terme“ auf den rechten Seiten der Gleichungen (34) nur für die axialen Schwingungen in Betracht. Gehen wir genau in derselben Weise vor wie im ersten Falle, so erhalten wir die äquatorialen Störungen aus dem linearen System:

$$(44) \quad \begin{cases} \sum_1^{2\mu} a_{2k-1,i} \eta_i = -\frac{ea}{2} (E_x - iE_y) e^{+ia} s^{(k-1)} e^{i(s+\omega)t}, \\ \sum_1^{2\mu} a_{2k,i} \eta_i = -\frac{ea\dot{i}}{2} (E_x - iE_y) e^{+ia} s^{(k-1)} e^{i(s+\omega)t}, \\ k = 1, 2 \dots \mu. \end{cases}$$

Wieder sind die Schwingungen nicht voneinander unabhängig; aus dem Ausdrucke für die äquatorialen Kraftkomponenten eines k ten Elektrons entnehmen wir diesmal folgenden Zusammenhang:

$$\eta_1 = \varepsilon^{-1} \eta_3 = \varepsilon^{-2} \eta_5 = \dots = \varepsilon^{-(\mu-1)} \eta_{2\mu-1},$$

$$\eta_2 = \varepsilon^{-1} \eta_4 = \varepsilon^{-2} \eta_6 = \dots = \varepsilon^{-(\mu-1)} \eta_{2\mu}.$$

Bei Einführung der Koeffizienten a_i und b_i folgen dann aus (44) für η_1 und η_2 ($k=1$) die Bestimmungsgleichungen:

$$(44a) \quad \begin{cases} u_1' \eta_1 + u_2' \eta_2 = -\frac{\varepsilon a}{2} (E_x - i E_y) e^{i a} e^{i(s+\omega)t}, \\ \varepsilon v_2' \eta_1 + v_1' \eta_2 = -\frac{i \varepsilon a}{2} (E_x - i E_y) e^{i a} e^{i(s+\omega)t}. \end{cases}$$

mit den Abkürzungen:

$$(45) \quad \begin{cases} u_1' = a_1 + \varepsilon a_3 + \varepsilon^2 a_5 + \dots + \varepsilon^{\mu-1} a_{2\mu-1}, \\ u_2' = a_2 + \varepsilon a_4 + \varepsilon^2 a_6 + \dots + \varepsilon^{\mu-1} a_{2\mu}, \\ v_1' = b_1 + \varepsilon b_3 + \varepsilon^2 b_5 + \dots + \varepsilon^{\mu-1} b_{2\mu-1}, \\ v_2' = b_2 + \varepsilon b_4 + \varepsilon^2 b_6 + \dots + \varepsilon^{\mu-1} b_{2\mu}. \end{cases}$$

Die Auflösung der beiden linearen Gleichungen ergibt:

$$(46) \quad \begin{cases} \eta_1 = \dots = \varepsilon^{-(k-1)} \eta_{2k-1} = \dots = \beta_1 e^{i a} e^{i(s+\omega)t}, \\ \eta_2 = \dots = \varepsilon^{-(k-1)} \eta_{2k} = \dots = \beta_2 e^{i a} e^{i(s+\omega)t}, \\ \beta_1 = -\frac{\varepsilon a}{2} (E_x - i E_y) \frac{v_1' - i u_2'}{u_1' v_1' - \varepsilon u_2' v_2'}, \\ \beta_2 = -\frac{i \varepsilon a}{2} (E_x - i E_y) \frac{u_1' + \varepsilon v_2'}{u_1' v_1' - \varepsilon u_2' v_2'}. \end{cases}$$

Für die axiale Kraftkomponente eines k ten Elektrons

$$\mathfrak{F}_{2\mu+k} = \sum F_{2\mu+k}, e^{i(s-\omega)t}$$

finden wir unter Berücksichtigung der eben abgeleiteten Werte η_{2k-1} und η_{2k} nach (34b):

$$F_{2\mu+k,1} e^{i(s-\omega)t} = -\frac{\varepsilon a^2}{2c} s (\beta_1 - i \beta_2) (H_x + i H_y) e^{i t} (\omega_1 = 0),$$

$$F_{2\mu+k,2} e^{i(s-\omega)t} = +\frac{\varepsilon a^2}{2c} (s+2\omega) (\beta_1 + i \beta_2) (H_x - i H_y) e^{2i a} \varepsilon^2 (k-1) e^{i(s+2\omega)t} (\omega_2 = -2\omega).$$

Der Beitrag der Komponente $F_{2\mu+k,2} e^{i(s-\omega)t}$ für das elektrische Moment wird ähnlich wie im Falle I im Mittel der Werte a verschwinden; wir berücksichtigen darum lediglich die erste Komponente der axialen Anregung ausführlich und deuten die zweite nur an. Auf Grund der ersten folgt für sämtliche Elektronen eine gleiche Schwingung:

$$\eta_{2\mu+1}^{(1)} = \eta_{2\mu+2}^{(1)} = \dots = \eta_{2\mu}^{(1)},$$

für welche nach (83) und (84b) die Beziehung gilt:

$$\eta_{2\mu+1}^{(1)} \sum_1^{\mu} c_v = -\frac{e a^2}{2c} s (\beta_1 - i \beta_2) (H_x + i H_y) e^{i s t}$$

Man erhält daraus:

$$(47) \quad \begin{cases} \eta_{2\mu+1}^{(1)} = \beta_3 e^{i s t}, \\ \beta_3 = -\frac{e a^2 s (\beta_1 - i \beta_2) (H_x + i H_y)}{\sum_1^{\mu} c_v}. \end{cases}$$

Damit sind die Störungswerte, soweit sie für das elektrische Moment in Frage kommen, bekannt und wir können letzteres nach (85) für unsere zweite Partialwelle bilden. Es wird:

$$\mathfrak{M}_{x2} = -\frac{e a}{2} \left\{ (\eta_1 + i \eta_2) e^{i(\omega t + \alpha)} \sum_0^{\mu-1} \varepsilon^{2\nu} + (\eta_1 - i \eta_2) \mu e^{i(\alpha + \omega t)} \right\},$$

$$\mathfrak{M}_{y2} = +\frac{e a}{2} i \left\{ (\eta_1 + i \eta_2) e^{i(\alpha + \omega t)} \sum_0^{\mu-1} \varepsilon^{2\nu} - (\eta_1 - i \eta_2) \mu e^{i(\alpha + \omega t)} \right\},$$

$$\mathfrak{M}_{z2} = -e a \mu \eta_{2\mu+1}^{(1)} + \dots$$

und durch Einsetzen der Werte für η_1 , η_2 und $\eta_{2\mu+1}^{(1)}$:

$$\mathfrak{M}_{x2} = -\frac{e a}{2} e^{i(s+\omega)t} e^{i\alpha} \left\{ (\beta_1 + i \beta_2) e^{i(\alpha + \omega t)} \sum \varepsilon^{2\nu} + (\beta_1 - i \beta_2) \mu e^{-i(\alpha + \omega t)} \right\},$$

$$\mathfrak{M}_{y2} = \frac{e a}{2} i e^{i(s+\omega)t} e^{i\alpha} \left\{ (\beta_1 + i \beta_2) e^{i(\alpha + \omega t)} \sum \varepsilon^{2\nu} - (\beta_1 - i \beta_2) \mu e^{-i(\alpha + \omega t)} \right\},$$

$$\mathfrak{M}_{z2} = -e a \mu \beta_3 e^{i s t} + \dots$$

Indem wir noch über α mitteln, ergibt unsere zweite Partialwelle schließlich einen Beitrag für das elektrische Moment:

$$(48) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{z1} = -\frac{ea}{2} \mu (\beta_1 - i\beta_2) e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{y1} = -\frac{ea i \mu}{2} (\beta_1 - i\beta_2) e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{x1} = -ea \mu \beta_3 e^{ist}. \end{cases}$$

Wiederum ist die erzwungene Frequenz p in Σc , gleich s ; dagegen haben wir in den Ausdrücken u_1', v_1', u_2', v_2' $p = s + \omega$ zu setzen.

III. Fall. Störung der Elektronenbahnen durch die in Richtung der Molekülachse auffallende lineare Welle $E_z e^{ist}$ ($E_x + iE_y = E_x - iE_y = 0$).

Wenn wir wieder die sukzessive Entstehung der Störungen bedenken und die Größenordnung der auftretenden Kraftkomponenten in den Gleichungen (34) feststellen, so werden die „magnetischen Terme“ rechterseits nur in den Störungsgleichungen für die äquatorialen Koordinaten zu berücksichtigen sein. In axialer Richtung wirkt dann bloß eine Anregung $-eaE_z e^{ist}$, die für alle Elektronen dieselbe ist und daher eine Schwingung verursacht

$$\eta_{2\mu+1} = \eta_{2\mu+2} = \dots = \eta_{2\mu}.$$

Ohne bereits durchgeführte Betrachtungen zu wiederholen, ergibt sich für $\eta_{2\mu+1}$

$$\eta_{2\mu+1} \sum_1^\mu c_v = -ea E_z e^{ist}$$

und daraus

$$(49) \quad \begin{cases} \eta_{2\mu+1} = \dots = \eta_{2\mu+k} = \dots = \gamma_3 e^{ist}, \\ \gamma_3 = -\frac{ea E_z}{\sum_1^\mu c_v}, \\ \mathfrak{M}_{z3} = -ea \sum_1^\mu \eta_{2\mu+k} = -ea \mu \gamma_3 e^{ist}. \end{cases}$$

Die soeben abgeleiteten axialen Schwingungen geben nach (34) Veranlassung zu den äquatorialen Kraftkomponenten:

$$(49a) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{F}_{2k-1} &= -\frac{ea^2}{2c} s \gamma_3 \left\{ -(H_x + iH_y) e^{-ia} s^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \right. \\ &\quad \left. + (H_x - iH_y) e^{ia} s^{k-1} e^{i(s+\omega)t} \right\}, \\ \mathfrak{F}_{2k} &= -\frac{ea^2}{2c} is \gamma_3 \left\{ (H_x + iH_y) e^{-ia} s^{-(k-1)} e^{i(s-\omega)t} \right. \\ &\quad \left. + (H_x - iH_y) e^{ia} s^{k-1} e^{i(s+\omega)t} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die äquatoriale Anregung (49a) ist nun genau von der Form, wie wir sie bereits im Falle I bzw. im Falle II erledigt haben, wenn wir nur ersetzen:

$$\begin{array}{ll} \frac{ea}{2} \text{ im Falle I und II} & \text{durch} \quad \frac{ea^2}{2c} s \gamma_3, \\ (E_x + iE_y) \text{ im Falle I} & -(H_x + iH_y), \\ (E_x - iE_y) \text{ im Falle II} & +(H_x - iH_y), \end{array}$$

Machen wir also Gebrauch von den im Falle I gefundenen Resultaten, so werden die ersten Terme von (49a) von der Frequenz $s - \omega$ die folgenden Störungen bedingen:

$$(50) \left\{ \begin{aligned} \eta_1^{(1)} &= \dots = s^{k-1} \eta_{2k-1}^{(1)} = \dots = \gamma_1 e^{i(s-\omega)t} e^{-ia}, \\ \eta_2^{(1)} &= \dots = s^{k-1} \eta_{2k}^{(1)} = \dots = \gamma_2 e^{i(s-\omega)t} e^{-ia}, \\ \gamma_1 &= \frac{ea^2}{2c} s \gamma_3 (H_x + iH_y) \frac{v_1 + iu_1}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2}, \\ \gamma_2 &= -\frac{ies a^2}{2c} s \gamma_3 (H_x + iH_y) \frac{u_1 - is^{-1} v_2}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2}. \end{aligned} \right.$$

Wir erhalten daraus ein elektrisches Moment:

$$(50a) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_{x3}^{(1)} &= -\frac{ea\mu}{2} (\gamma_1 + i\gamma_2) e^{ist}, \\ \mathfrak{M}_{y3}^{(1)} &= +\frac{ea\mu i}{2} (\gamma_1 + i\gamma_2) e^{ist}. \end{aligned} \right.$$

Für die zweiten Terme in (49a) von der Frequenz $s + \omega$ ergeben die Resultate des Falles II:

$$(51) \left\{ \begin{aligned} \eta_1^{(2)} &= \dots = s^{-(k-1)} \eta_{2k-1}^{(2)} = \dots = \delta_1 e^{i(s+\omega)t} e^{ia}, \\ \eta_2^{(2)} &= \dots = s^{-(k-1)} \eta_{2k}^{(2)} = \dots = \delta_2 e^{i(s+\omega)t} e^{ia}, \\ \delta_1 &= -\frac{ea^2}{2c} s \gamma_3 (H_x - iH_y) \frac{v_1' - iu_1'}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'}, \\ \delta_2 &= -\frac{ea^2}{2c} is \gamma_3 (H_x - iH_y) \frac{u_1' + s v_2' i}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'}. \end{aligned} \right.$$

$$(51a) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x3}^{(2)} = -\frac{ea\mu}{2}(\delta_1 - i\delta_2)e^{i\omega t}, \\ \mathfrak{M}_{y3}^{(2)} = -\frac{ea\mu i}{2}(\delta_1 - i\delta_2)e^{i\omega t}. \end{cases}$$

Zusammenfassend erzeugt unsere lineare, in Richtung der Molekülachse schwingende Feldstärke E_z durch Rückwirkung auf die äquatorialen Bewegungen schließlich ein elektrisches Moment, das sich durch Summation von (50a) und (51a) und aus (49) ergibt:

$$(52) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_{x3} = -\frac{ea\mu}{2}\{(\gamma_1 + i\gamma_2) + (\delta_1 - i\delta_2)\}e^{i\omega t}, \\ \mathfrak{M}_{y3} = +\frac{ea\mu i}{2}\{(\gamma_1 + i\gamma_2) - (\delta_1 - i\delta_2)\}e^{i\omega t}, \\ \mathfrak{M}_{z3} = -ea\mu\gamma_3e^{i\omega t}. \end{cases}$$

Unsere früheren Feststellungen über die Bedeutung der erzwungenen Frequenzen p in den einzelnen Ausdrücken $u_1 \dots u_1' \dots \Sigma c_p$ übertragen sich dabei auf die Resultate in unserem III. Falle.

§ 9. Elektrisches Moment der gesamten auffallenden Lichtwelle.

Wir haben in den Formeln (43), (48) und (52) das elektrische Moment für die einzelnen Partialwellen abgeleitet, in die wir uns die auffallende Lichtwelle zerlegt dachten. Die Summation über die drei Bestandteile ergibt für die gesamte Lichtwelle ein elektrisches Moment:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}_x &= -\frac{ea\mu}{2}e^{i\omega t}\{(\alpha_1 + i\alpha_2) + (\beta_1 - i\beta_2) + (\gamma_1 + i\gamma_2) + (\delta_1 - i\delta_2)\}, \\ \mathfrak{M}_y &= +\frac{ea\mu i}{2}e^{i\omega t}\{(\alpha_1 + i\alpha_2) - (\beta_1 - i\beta_2) + (\gamma_1 + i\gamma_2) - (\delta_1 - i\delta_2)\}, \\ \mathfrak{M}_z &= -ea\mu e^{i\omega t}\{\alpha_3 + \beta_3 + \gamma_3\}, \end{aligned}$$

oder indem wir für die in den Klammern auftretenden Größen ihre in den Fällen I, II und III des vorigen Abschnittes gefundenen Werte einsetzen:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{M}_x &= \frac{e^3 a^3 \mu e^{i s t}}{4} \left\{ \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - s^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2} \left[E_x + i E_y \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + E_z \frac{e a^3 s}{c \sum v} (H_x + i H_y) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - s v_2')}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'} \left[E_x - i E_y \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - E_z \frac{e a^3 s}{c \sum v} (H_x - i H_y) \right] \right\}, \\
 \mathfrak{M}_y &= \frac{e^3 a^3 \mu e^{i s t}}{4} \left\{ - \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - s^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2} \left[E_x + i E_y \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + E_z \frac{e a^3 s}{c \sum v} (H_x + i H_y) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - s v_2')}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'} \left[E_x - i E_y \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - E_z \frac{e a^3 s}{c \sum v} (H_x - i H_y) \right] \right\}, \\
 \mathfrak{M}_z &= \frac{e^3 a^3 \mu e^{i s t}}{\sum v} \left\{ E_z + \frac{e a^3 s}{4 \cdot c} \left[\frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - s^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - s^{-1} u_2 v_2} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. (E_x + i E_y)(H_x - i H_y) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - s v_2')}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. (E_x - i E_y)(H_x + i H_y) \right] \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{58}$$

Wir beschäftigen uns zunächst mit den Ausdrücken $u_1, v_1 \dots u_1' \dots$, die bereits von Sommerfeld bei der Berechnung der gewöhnlichen Dispersion gebraucht werden und mit den dort auftretenden formal übereinstimmen, soweit sie von den Koeffizienten der Lagrangeschen Funktion abhängen. Auf Grund unserer Beziehungen (30a), (31a), (32a), ferner (37) und (45) — wir berufen uns wieder auf die entsprechenden Resultate in der Elster u. Geitel-Festschrift — und unter Berücksichtigung der „magnetischen Terme“ (28a) finden wir folgende Beiträge von:

	T	U	V	\mathfrak{P}_j
zu $\sum_1^\mu c_j$	$-m a^3 p^2$	0	$\frac{e^2}{a} \sigma'$	0
$u_1 = u_1'$	$-m a^3 (p^2 + \omega^2)$	$\frac{e^2}{4a} (\sigma - \tau)$	$-\frac{e^2}{a} (\sigma' + \tau')$	$\frac{e a^3}{c} \omega H_1$
u_2	$-m a^3 2 i \omega p$	$-\frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau)$	0	$\frac{i p e a^3}{c} H_1$
u_2'	$-m a^3 2 i \omega p$	$+\frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau)$	0	$\frac{i p e a^3}{c} H_1$
$v_1 = v_1'$	$-m a^3 p^2$	$\frac{e^2}{4a} (2\sigma - \tau)$	0	0
$\varepsilon^{-1} v_2$	$m a^3 2 i \omega p$	$\frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau)$	0	$-\frac{i p e a^3}{c} H_1$
$\varepsilon v_2'$	$m a^3 2 i \omega p$	$-\frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau)$	0	$-\frac{i p e a^3}{c} H_1$

Dabei gelten die von Sommerfeld eingeführten Abkürzungen:

$$(54) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \sigma = \sum_1^{\mu-1} \frac{1}{\sin \frac{\pi k}{\mu}}; & \sigma' = \sum_1^{\mu'} \frac{e'_i}{e_i} \frac{1 - 2 \delta_i^2}{(1 + \delta_i^2)^{3/2}}; \\ \tau = \sum_1^{\mu-1} \sin \frac{\pi k}{\mu}; & \tau' = \sum_1^{\mu'} \frac{e'_i}{e_i} \frac{1}{(1 + \delta_i^2)^{3/2}}. \end{array} \right.$$

$\sigma, \tau, \sigma', \tau'$ sind reine Zahlen, die sich ohne weiteres aus der Definition des Molekülmodells ergeben. Sie sind nicht voneinander unabhängig, sondern genügen der Beziehung:

$$(54a) \quad 1 + \frac{1}{4} \varrho \sigma = \varrho \tau'.$$

Die Gleichung (54a) ist lediglich der Ausdruck für das bestehende Gleichgewicht in radialer Richtung eines k ten Elektrons unseres völlig ungestörten Moleküls; die unbenannte Größe ϱ bedeutet hierbei

$$(54b) \quad \varrho = \frac{e^2}{m a^3 \omega_0^2}.$$

Indem wir nun die einzelnen Beiträge unserer Tabelle summieren und ω nach (4) durch ω_0 ausdrücken, ergibt sich unter Vernachlässigung von r^2 :

$$\begin{aligned}
 \sum c_r &= -m a^2 p^2 + \frac{e^2}{a} \sigma' = -m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 - \varrho \sigma' \right], \\
 u_1 = u_1' &= -m a^2 (p^2 + \omega^2) + \frac{e^2}{4a} (\sigma - \tau) - \frac{e^2}{a} (\sigma' + \tau') \\
 &\quad + \frac{e a^2}{c} \omega H_z \\
 &= -m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 + 1 + 2 r \cos \vartheta - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) \right. \\
 &\quad \left. + \varrho (\sigma' + \tau') - 2 r \cos \vartheta \right], \\
 u_2 = -\varepsilon^{-1} v_2 &= -m a^2 2 i \omega p - \frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau) + \frac{i p e a^2}{c} H_z \\
 (55) \quad &= -m a^2 \omega_0^2 i \left[2 \frac{p}{\omega_0} (1 + r \cos \vartheta) + \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{p}{\omega_0} 2 r \cos \vartheta \right], \\
 u_2' = -\varepsilon v_2' &= -m a^2 2 i \omega p + \frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau) + \frac{i p e a^2}{c} H_z \\
 &= -m a^2 \omega_0^2 i \left[2 \frac{p}{\omega_0} (1 + r \cos \vartheta) - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{p}{\omega_0} 2 r \cos \vartheta \right], \\
 v_1 = v_1' &= -m a^2 p^2 + \frac{e^2}{4a} (2 \sigma - \tau) \\
 &= -m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 - \frac{\varrho}{4} (2 \sigma - \tau) \right].
 \end{aligned}$$

Nach Heraushebung gleicher Terme wird schließlich:

$$\begin{aligned}
 \sum c_r &= -m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 - \varrho \sigma' \right], \\
 u_1 = u_1' &= -m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 + 1 - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) \right. \\
 &\quad \left. + \varrho (\sigma' + \tau') \right], \\
 (55a) \quad u_2 = -\varepsilon^{-1} v_2 &= -m a^2 \omega_0^2 i \left[2 \frac{p}{\omega_0} + \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) \right] \\
 u_2' = -\varepsilon v_2' &= -m a^2 \omega_0^2 i \left[2 \frac{p}{\omega_0} - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) \right], \\
 v_1 = v_1' &= -m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 - \frac{\varrho}{4} (2 \sigma - \tau) \right].
 \end{aligned}$$

Da sich die Glieder mit r gerade gegenseitig zerstört haben, stimmen die gefundenen Werte für $u_1 \dots$, abgesehen von der Bedeutung der erzwungenen Frequenz

$$p = s - \omega_0 (1 + r \cos \vartheta) \text{ bzw. } p = s + \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$$

vollständig überein mit den entsprechenden in der Elster u. Geitel-Festschrift. Ganz ebenso wie dort berechnet man nun die Zähler Z und Nenner N in

$$\frac{Z_1}{N_1} = \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - s^{-1}v_2)}{u_1 v_1 - s^{-1}u_2 v_2}; \quad \frac{Z_2}{N_2} = \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - s v_2')}{u_1' v_1' - s u_2' v_2'}.$$

Es wird:

$$\begin{aligned} Z_1 &= u_1 + v_1 + 2i u_2, & Z_2 &= u_1' + v_1' - 2i u_2', \\ &= -m a^2 \omega_0^2 \left[2 \left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 \mp 4 \frac{p}{\omega_0} + 1 \right. \\ &\quad \left. - \frac{\rho}{4} (5\sigma - 4\tau) + \rho(\sigma' + \tau') \right], \end{aligned}$$

oder wenn wir Gebrauch machen von der Beziehung (54a) und die Bedeutung von $p = s \mp \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$ in Z_1 bzw. Z_2 beachten:

$$\begin{aligned} Z_1 &= -2m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta - 2 \right)^2 - \frac{\rho}{2} (\sigma - \tau - \sigma') \right], \\ Z_2 &= -2m a^2 \omega_0^2 \left[\left(\frac{s}{\omega_0} + r \cos \vartheta + 2 \right)^2 - \frac{\rho}{2} (\sigma - \tau - \sigma') \right]. \end{aligned}$$

Für die Nenner finden wir unter Benutzung der von Sommerfeld eingeführten Abkürzungen:

$$(56) \quad \begin{cases} a = -2 - \frac{\rho}{2} (\sigma - \tau - 2\sigma'), \\ b = -\rho (\sigma - \tau), \\ c = -\frac{\rho}{2} (2\sigma - \tau) - \left(\frac{\rho}{4} \right)^2 [\sigma^2 + 4\sigma' (2\sigma - \tau)]. \end{cases}$$

$$\begin{aligned} N_1 &= u_1 v_1 + u_2^2, & N_2 &= u_1' v_1' + u_2'^2 \\ &= (m a^2 \omega_0^2)^2 \left\{ \left(\frac{p}{\omega_0} \right)^4 + a \left(\frac{p}{\omega_0} \right)^2 \pm b \frac{p}{\omega_0} + c \right\}. \end{aligned}$$

Dabei ist wiederum die Frequenz p in N_1 gleich $s - \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$ in N_2 gleich $s + \omega_0 (1 + r \cos \vartheta)$ zu setzen. Wie Z_2 aus Z_1 , so geht also auch N_2 aus N_1 durch bloßes Vertauschen der Vorzeichen von s hervor. Indem wir dies berücksichtigen, erhalten wir endlich:

$$(56a) \quad \begin{cases} \frac{Z_1}{N_1} = -\frac{2}{m a^3 \omega_0^3} f\left(\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right), \\ \frac{Z_2}{N_2} = -\frac{2}{m a^3 \omega_0^3} f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right), \end{cases}$$

wenn wir unter $f(x)^1$ verstehen:

$$(57) \quad f(x) = \frac{(x-2)^2 - \frac{q}{2}(\sigma - \tau - \sigma')}{(x-1)^2 + a(x-1)^2 + b(x-1) + c}.$$

Setzen wir ferner — hier hat die Frequenz p die Bedeutung $p = s$ —

$$(57a) \quad \begin{cases} \frac{1}{\sum_1 r e_r} = -\frac{1}{m a^3 \omega_0^3} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right), \\ \varphi(x) = \frac{1}{x^2 - q \sigma'}, \end{cases}$$

so nimmt unser Ausdruck (53) für das elektrische Moment eines Moleküls, dessen Achse mit der Richtung des homogenen Magnetfeldes einen Winkel ϑ bildet, unter Vernachlässigung von r^2 die Form an:

$$(58) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\frac{e^2 \mu e^{i s t}}{2 m \omega_0^3} \left\{ f\left(\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right) (E_x + i E_y) \right. \\ \quad + f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right) (E_x - i E_y) - \frac{e}{m c \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) E_x \\ \quad \left. \left[(H_x + i H_y) f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - (H_x - i H_y) f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}, \\ \mathfrak{M}_y = -\frac{e^2 \mu e^{i s t} \cdot i}{2 m \omega_0^3} \left\{ -f\left(\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right) (E_x + i E_y) \right. \\ \quad + f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right) (E_x - i E_y) + \frac{e}{m c \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) E_x \\ \quad \left. \left[(H_x + i H_y) f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + (H_x - i H_y) f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}, \\ \mathfrak{M}_z = -\frac{e^2 \mu e^{i s t}}{m \omega_0^3} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left\{ E_z - \frac{1}{2} \frac{e}{m c \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} \left[(E_x + i E_y) \right. \right. \\ \quad \left. \left. (H_x - i H_y) f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) (E_x - i E_y) (H_x + i H_y) \right] \right\}. \end{cases}$$

Bevor wir die Berechnung des elektrischen Momentes weiterführen, empfiehlt es sich, dessen Zusammenhang mit unserem eigentlichen Problem, der magnetischen Drehung der Polarisationssebene, klarzulegen.

1) Die Funktion $f(x)$ für $r = 0$ wird ebenso wie die Funktion φ Gleichung (57a) bereits bei Sommerfeld I [Gleichung (51)] gebraucht.

§ 10. Zusammenhang zwischen elektrischem Moment, Brechungsindex und magnetischer Drehung der Polarisationssebene.

Wir setzen voraus, daß eine ebene Lichtwelle sich parallel zur Z' -Achse, die zugleich auch die Richtung eines äußeren homogenen Magnetfeldes sei, fortpflanze. Ist nun die transversal zur Fortpflanzungsrichtung des Lichtes schwingende elektrische Kraft durch den Vektor \mathfrak{E} gegeben, so entspricht diesem bei kontinuierlicher, d. h. nicht molekularer Vorstellung des Mediums eine dielektrische Verschiebung \mathfrak{D} mit den Komponenten

$$(59) \quad \mathfrak{D}_x = n^2 \mathfrak{E}_x; \quad \mathfrak{D}_y = n^2 \mathfrak{E}_y; \quad \mathfrak{D}_z = 0,$$

wobei n den Brechungsindex für die auffallende Lichtwelle bedeutet.

Die dielektrische Verschiebung \mathfrak{D} kann andererseits erklärt werden durch das elektrische Moment \mathfrak{P} der Volumeneinheit des Dielektrikums, und zwar gilt in gewöhnlichen elektrostatischen Einheiten:

$$(60) \quad \mathfrak{D} = 4\pi \mathfrak{P} + \mathfrak{E}.$$

Um \mathfrak{P} zu bestimmen, ist es nötig, für unser elektrisches Moment, das wir bisher nur für eine bestimmte Lage eines Moleküls gebildet haben, das Mittel zu nehmen aus allen möglichen Lagen zu den festen Richtungen X' , Y' , Z' ; wir erhalten dann für das Molekül ein mittleres elektrisches Moment $\overline{\mathfrak{M}}$, und wenn N die Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit ist, für \mathfrak{P} :

$$\mathfrak{P} = N \overline{\mathfrak{M}}.$$

Daraus und aus (59) und (60) ergeben sich die Beziehungen:

$$(60a) \quad \begin{cases} (n^2 - 1) \mathfrak{E}_x = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_x, \\ (n^2 - 1) \mathfrak{E}_y = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_y. \end{cases}$$

Es möge nun unsere in Richtung der Z' -Achse sich fortpflanzende Lichtwelle zirkular polarisiert sein. Je nachdem wir dann voraussetzen

$$\mathfrak{E}_x = 0; \quad \mathfrak{E}_y = \pm i \mathfrak{E}_z,$$

werden wir aus (60a) die Brechungsindizes für zwei im entgegengesetzten Sinne rotierende Wellen n_+ und n_- berechnen können. Sind die beiden Werte n_+^2 und n_-^2 voneinander verschieden, so wird dies als Drehung der Polarisationssebene einer linearen Lichtwelle zu deuten sein, die durch das homogene Magnetfeld bewirkt wird. Bekanntlich läßt sich ja die magnetische Drehung χ nach einer elementaren Theorie durch die Beziehung¹⁾ darstellen:

$$\chi = \frac{(n_- - n_+) l \cdot s}{2 \cdot c}.$$

Vergleichen wir damit die von Verdet gebrauchte Formel (χ ist proportional der Stärke des Magnetfeldes und dem von der Welle zurückgelegten Weg):

$$\chi = V l \cdot |H|,$$

so kann der für ein bestimmtes Medium charakteristische Proportionalitätsfaktor V — die „Verdetsche Konstante“ — in einfacher Weise durch die Differenz $n_-^2 - n_+^2$ ausgedrückt werden. Es ist nämlich:

$$V \cdot |H| = (n_- - n_+) \frac{s}{2c} = \frac{(n_-^2 - n_+^2) s}{2c(n_- + n_+)}.$$

Da sowohl n_- als n_+ bei Gasen sich von Eins sehr wenig unterscheiden, ergibt sich praktisch völlig ausreichend:

$$(61) \quad V = \frac{(n_-^2 - n_+^2) \cdot s}{4c |H|}.$$

Wir werden im folgenden Abschnitte die Differenz $n_-^2 - n_+^2$ und daraus die Verdetsche Konstante aus dem elektrischen Momente zu bilden haben.

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, p. 416: l bedeutet der vom Lichte zurückgelegte Weg, s die Frequenz der Welle. Unsere Bezeichnung „ \pm -polarisiertes“ Licht entspricht bei Drude links- bzw. rechts-polarisiertes Licht; in rechtspolarisiertem Lichte rotiert der Endpunkt \mathcal{E} des Lichtvektors im Sinne des Uhrzeigers, falls man dem Strahle entgegenseht.

§ 11. Berechnung der Verdet'schen Konstanten aus der Differenz der Brechungsindizes für zwei entgegengesetzt rotierende zirkular polarisierte Lichtwellen.

Nach den Gleichungen (60a) besteht zwischen Brechungsindex und elektrischem Moment eines Moleküls der Zusammenhang:

$$\mathfrak{E}_x'(n^2 - 1) = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_x',$$

$$\mathfrak{E}_y'(n^2 - 1) = 4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_y',$$

und zwar für den Fall einer ebenen Lichtwelle, die sich parallel zum Magnetfelde in Richtung der Z' -Achse fortpflanzt. Setzen wir zunächst „positiv“ polarisiertes Licht ($\mathfrak{E}_x' = +i \mathfrak{E}_y'$) voraus, so ergibt sich als Brechungsexponent für diese erste Art zirkular polarisierten Lichtes durch Zusammenfassen der beiden Gleichungen (60a):

$$n_+^2 - 1 = \frac{4\pi N \overline{\mathfrak{M}}_x'}{\mathfrak{E}_x'} = \frac{4\pi N i \overline{\mathfrak{M}}_y'}{\mathfrak{E}_x'},$$

oder:

$$(62) \quad n_+^2 - 1 = 4\pi N \frac{\overline{\mathfrak{M}}_x' + i \overline{\mathfrak{M}}_y'}{2 \mathfrak{E}_x'}.$$

Nun haben wir in den Formeln (58) die Komponenten des elektrischen Momentes gebildet für im Moleküle festliegende Achsen X, Y, Z , die also mit der Lage des Moleküls ihre Richtungen im Räume verändern; wir können aber daraus durch Transformation den Ausdruck $\mathfrak{M}_x' + i \mathfrak{M}_y'$ ableiten, wenn der Übergang zwischen den beiden Systemen gegeben ist durch das Schema:

	X'	Y'	Z'
X	α_1	α_2	α_3
Y	β_1	β_2	β_3
Z	γ_1	γ_2	γ_3

Für γ_3 , den Cosinus des Neigungswinkels zwischen Molekülachse und der festen Richtung des homogenen Magnetfeldes gilt nach unserer früheren Bezeichnungweise

$$\gamma_3 = \cos \vartheta.$$

Die Transformation eines Vektors entspricht genau derjenigen der Koordinaten; wir erhalten also

$$\mathfrak{M}_{x'} = \alpha_1 \mathfrak{M}_x + \beta_1 \mathfrak{M}_y + \gamma_1 \mathfrak{M}_z,$$

$$\mathfrak{M}_{y'} = \alpha_2 \mathfrak{M}_x + \beta_2 \mathfrak{M}_y + \gamma_2 \mathfrak{M}_z$$

und wenn wir für \mathfrak{M}_x , \mathfrak{M}_y , \mathfrak{M}_z ihre Werte (58) einsetzen:

$$(63) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_{x'} + i \mathfrak{M}_{y'} &= \\ &- [C_1 (E_x + i E_y) + C_2 (E_x - i E_y) + C_3 E_z] \frac{e^2 \mu e^{i s t}}{2 m \omega_0^2}, \\ C_1 &= f \left(\frac{s}{\omega_0} - r \gamma_3 \right) [\alpha_1 + \beta_2 - i (\beta_1 - \alpha_2)] \\ &\quad - (\gamma_1 + i \gamma_2) \frac{e}{c m \omega_0} \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \cdot \frac{s}{\omega_0} f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) (H_x - i H_y), \\ C_2 &= f \left(-\frac{s}{\omega_0} - r \gamma_3 \right) [\alpha_1 - \beta_2 + i (\beta_1 + \alpha_2)] \\ &\quad + (\gamma_1 + i \gamma_2) \frac{e}{c m \omega_0} \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \cdot \frac{s}{\omega_0} f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) (H_x + i H_y), \\ C_3 &= 2 \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) (\gamma_1 + i \gamma_2) + \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{c m \omega_0} \frac{s}{\omega_0} \\ &\quad \left[-f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) (\alpha_1 + \beta_2 - i (\beta_1 - \alpha_2)) (H_x + i H_y) \right. \\ &\quad \left. + f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) (\alpha_1 - \beta_2 + i (\beta_1 + \alpha_2)) (H_x - i H_y) \right]. \end{aligned} \right.$$

Wir müssen nun auch die elektrischen Kraftkomponenten ($E_x \pm i E_y$) und E_z auf unser festes System beziehen; es wird nach unserem Schema für die Richtungskosinusse:

$$(63a) \quad \left\{ \begin{aligned} E_x \pm i E_y &= (\alpha_1 \pm i \beta_1) E_{x'} + (\alpha_2 \pm i \beta_2) E_{y'} \\ &= [(\alpha_1 \pm \beta_2) \pm i (\beta_1 \mp \alpha_2)] E_{x'} \\ E_z &= \gamma_1 E_{x'} + \gamma_2 E_{y'} = (\gamma_1 - i \gamma_2) E_{x'}. \end{aligned} \right.$$

Ebenso finden wir für die magnetischen Kräfte H_x und H_y :

$$(63b) \quad \left\{ \begin{aligned} H_x &= \alpha_1 H_{x'} + \alpha_2 H_{y'} + \alpha_3 H_z = \alpha_3 H, \\ H_y &= \beta_1 H_{x'} + \beta_2 H_{y'} + \beta_3 H_z = \beta_3 H, \\ H_x \pm i H_y &= (\alpha_3 \pm i \beta_3) H. \end{aligned} \right.$$

Auf Grund von (63), (63a) und (63b) folgt also für (62), wenn wir einige Rechnungen unterdrücken¹⁾:

$$\begin{aligned}
 n_+^2 - 1 &= -\frac{e^2 \mu \pi N}{m \omega_0^3} \{D_1 + D_2 + D_3\}_m. \\
 (64) \quad \left\{ \begin{aligned} D_1 &= f\left(\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)(1 + \gamma_3)^2 - \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{e}{c m \omega_0} \\ &\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 - i\beta_3) H[-\alpha_3 \gamma_3 - \alpha_3 - i(\beta_3 + \beta_3 \gamma_3)], \\ D_2 &= f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r\gamma_3\right)(1 - \gamma_3)^2 \\ &\quad + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{e}{c m \omega_0} \frac{s}{\omega_0} f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 + i\beta_3) H[-\alpha_3 \gamma_3 \\ &\quad \quad \quad + \alpha_3 - i(\beta_3 - \beta_3 \gamma_3)], \\ D_3 &= 2\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(1 - \gamma_3^2) \\ &\quad + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{e}{c m \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} \left[-f\left(\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 + i\beta_3) H(-\alpha_3 \gamma_3 - \alpha_3 \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + i(\beta_3 + \beta_3 \gamma_3)) \right. \\ &\quad \left. + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right)(\alpha_3 - i\beta_3) H(-\alpha_3 \gamma_3 + \alpha_3 + i(\beta_3 - \beta_3 \gamma_3)) \right], \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

wobei durch den Index m hinter dem Klammerausdruck angedeutet sei, daß letzterer zu mitteln ist über alle möglichen Werte $\alpha_3, \beta_3, \gamma_3$.

Eine ganz entsprechende Beziehung wird sich für den Brechungsexponenten n_- im Falle entgegengesetzt zirkular polarisierten Lichtes ergeben. Es ist zu deren Ableitung offenbar nur nötig, in den eben durchgeführten Betrachtungen die Richtung der festen Z' -Achse und des homogenen Magnetfeldes um 180° zu ändern²⁾ und demgemäß in den Gleichungen (64) zu ersetzen:

1) Näheres in der Dissertation.

2) Die Achsen $X' Y' Z'$ bilden jetzt ein Linkssystem; in bezug auf ein solches stellt der Ansatz $[E_z]' = +i E_y'$ „negativ polarisiertes Licht“ dar.

$$\begin{array}{ccc} n_+^2 & \text{durch} & n_-^2 \\ H_+ = H & & - H_+ = - H \\ r & & - r \\ \alpha_3; \beta_3; \gamma_3; & & - \alpha_3; - \beta_3; - \gamma_3. \end{array}$$

Führen wir diese Substitution aus, so wird:

$$\begin{aligned} n_-^2 - 1 &= - \frac{e^2 \mu \pi N}{m \omega_0^2} \{ D_1' + D_2' + D_3' \}_m, \\ D_1' &= f \left(\frac{s}{\omega_0} - r \gamma_3 \right) (1 - \gamma_3)^2 - \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{c m \omega_0} \\ &\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) (\alpha_3 - i \beta_3) H [-\alpha_3 \gamma_3 + \alpha_3 - i (-\beta_3 + \beta_3 \gamma_3)], \\ D_2' &= f \left(-\frac{s}{\omega_0} - r \gamma_3 \right) (1 + \gamma_3)^2 + \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{c m \omega_0} \\ (64a) \quad &\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) (\alpha_3 + i \beta_3) H [-\alpha_3 \gamma_3 - \alpha_3 + i (\beta_3 + \beta_3 \gamma_3)], \\ D_3' &= 2 \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) (1 - \gamma_3^2) + \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{c m \omega_0} \\ &\quad \cdot \frac{s}{\omega_0} \left[-f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) (\alpha_3 + i \beta_3) H (-\alpha_3 \gamma_3 + \alpha_3 + i (-\beta_3 + \beta_3 \gamma_3)) \right. \\ &\quad \left. + f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) (\alpha_3 - i \beta_3) H (-\alpha_3 \gamma_3 - \alpha_3 - i (\beta_3 + \beta_3 \gamma_3)) \right]. \end{aligned}$$

Nun kommt es uns bloß darauf an, die Differenz $n_-^2 - n_+^2$ zu kennen; durch Subtraktion von (64) und (64a) erhalten wir:

$$n_-^2 - n_+^2 = - \frac{e^2 \mu \pi N}{m \omega_0^2} \{ D_1' - D_1 \} + (D_2' - D_2) + D_3' - D_3 \}_m.$$

Bei Berechnung der Differenzen $D_1' - D_1$ usw. heben sich alle Terme mit α_3, β_3 heraus oder lassen sich vermöge

$$\alpha_3^2 + \beta_3^2 + \gamma_3^2 = 1$$

durch γ_3 ausdrücken. Es entsteht, wenn wir gleiche Glieder zusammenfassen:

$$(64b) \left\{ \begin{aligned} n_-^2 - n_+^2 &= \frac{4e^3 \mu \pi N}{m \omega_0^3} \left\{ \gamma_3 \left[f\left(\frac{s}{\omega_0} - r \gamma_3\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r \gamma_3\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{e H}{c m \omega_0} \frac{s}{\omega_0} (1 - \gamma_3^2) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}_m. \end{aligned} \right.$$

Vernachlässigen wir wiederum Glieder von der Ordnung r^2 und berücksichtigen wir die Bedeutung von

$$r = \frac{e H}{2 c m \omega_0},$$

so ergibt sich durch Entwicklung nach Potenzen von r :

$$(65) \left\{ \begin{aligned} n_-^2 - n_+^2 &= \frac{4e^3 \mu \pi N}{m \omega_0^3} \left\{ \gamma_3 \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + r \left[-\gamma_3^2 \left(f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2(1 - \gamma_3^2) \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \cdot \frac{s}{\omega_0} \left(f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right) \right] \right\}_m. \end{aligned} \right.$$

Die Mittelung läßt sich jetzt ohne weiteres ausführen. Es ist nämlich bekanntlich

$$\{\gamma_3\}_m = 0 \quad \text{und} \quad \{\gamma_3^2\} = \frac{1}{3},$$

da ja aus Symmetriegründen

$$\{\alpha_3^2\}_m = \{\beta_3^2\}_m = \{\gamma_3^2\}_m \quad \text{und} \quad \{\alpha_3^2 + \beta_3^2 + \gamma_3^2\}_m = 1 \text{ ist.}$$

Also:

$$(65a) \left\{ \begin{aligned} n_-^2 - n_+^2 &= \frac{4 \pi N e^3 \mu r}{3 m \omega_0^3} \left\{ 4 \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Dieses Resultat lehrt, daß unsere Theorie in der Tat die magnetische Drehung der Polarisationssebene zunächst wenigstens qualitativ zu erklären vermag, indem sie für zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Wellen, die sich in Richtung des homogenen Magnetfeldes fortpflanzen, verschiedene Brechungsexponenten liefert.¹⁾

1) Bemerkte sei hier, daß unsere Theorie, angewendet auf zwei in gleicher Richtung senkrecht zum Magnetfelde auffallende, senkrecht zueinander polarisierte Lichtwellen, keine Doppelbrechung ergibt, d. h., daß ein etwaiger Effekt von der zweiten Ordnung (r^2) ist.

Nach (61) finden wir schließlich aus der Differenz (65a) für die Verdet'sche Konstante:

$$(66) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{oder} \\ V = \frac{n_-^2 - n_+^2}{4 c H} s \\ \\ V = \frac{\pi}{c^3} \frac{N e}{\omega_0^3} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{s}{\omega_0} \cdot \mu \cdot \frac{2}{3} \left\{ \frac{s}{\omega_0} \cdot \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \left[f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) + f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) \right] \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{4} \left[f' \left(\frac{s}{\omega_0} \right) - f' \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) \right] \right\} \end{array} \right.$$

Wir haben damit einen Ausdruck für die Verdet'sche Konstante erhalten, in dem außer universellen Größen lediglich die aus der Sommerfeld'schen Formel für den gewöhnlichen Brechungsexponenten bereits bekannten und durch den Aufbau des Moleküls bestimmten Funktionen

$$f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \quad \text{und} \quad \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right)$$

und die Anzahl der Ringelektronen μ auftreten. Bezüglich der Abhängigkeit von der Frequenz ergibt sich V als rationale Funktion von

$$\left(\frac{s}{\omega_0} \right)^2,$$

da ja alle ungeraden Potenzen von s/ω_0 sich herausheben. Für Frequenzen unterhalb der ersten Absorptionslinie liefert die Entwicklung nach geraden Potenzen von (s/ω_0) , wenn wir noch die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2 \pi c}{s}$$

einführen:

$$V = \frac{V_1}{\lambda^2} + \frac{V_2}{\lambda^4}.$$

Von genau demselben Typus sind experimentelle Formeln für die magnetische Drehung der Polarisationssebene in Gasen von L. H. Siertsema¹⁾ angegeben worden. Die weitere numerische Berechnung der Verdet'schen Konstanten V und ihre Prüfung mit der Erfahrung soll indes an dieser Stelle nicht durchgeführt werden, unter Hinweis auf eine vor kurzem erschienene Publikation²⁾ von Hrn. Sommerfeld. Bemerk

1) L. H. Siertsema, Arch. Néerl. Serie 2 (2). p. 291. 1889.

2) Sommerfeld II. p. 497.

sei nur, daß das Wasserstoffmodell sich wiederum aufs beste bewährt. In völliger Übereinstimmung mit dem Bohrschen Quantenansatz

$$(m a^2 \omega_0 = \frac{h}{2\pi})$$

folgt aus dem Vergleiche unserer theoretischen Formel (66) mit der experimentellen Siertsemas eine Umlaufgeschwindigkeit ω_0 gleich $4,5 \cdot 10^{16}$, ferner das Verhältnis e/m gleich $5,69 \cdot 10^{17}$ (statt $5,4 \cdot 10^{17}$). Dagegen ergeben sich für die Modelle von Sauerstoff (zwei doppelt geladene Kerne und vier Ringelektronen) und Stickstoff (zwei dreifach geladene Kerne und sechs Ringelektronen) Umlaufgeschwindigkeiten der Ringelektronen, die von den quantentheoretisch geforderten wesentlich abweichen. Es ist nun aber sehr befriedigend, daß derselbe Wert von ω_0 , der sich aus V_1 ergibt, auch den erfahrungsmäßigen Wert von A in der Cauchy'schen Dispersionsformel

$$n^2 - 1 = 2A \left(1 + \frac{B}{\lambda^2} \right),$$

mit dem theoretischen Wert von A in Übereinstimmung¹⁾ bringt und daß der Wert von B/A , aus dem ω_0 herausfällt, in guter Annäherung die vorausgesetzten Werte für die Anzahl der Ringelektronen bestätigt.²⁾ Immerhin wird aber, sofern die von Sommerfeld vorgeschlagenen Moleküle für O_2 und N_2 tatsächlich ein Bild des Wirklichen geben, die Übertragung des Bohrschen Quantenansatzes für das Impulsmoment eines Elektrons auf eine Anzahl von ($\mu > 2$) Elektronen eine Revision erfahren müssen.³⁾

§ 12. Änderung unserer quantentheoretischen Auffassung und deren Einfluß auf die Verdet'sche Konstante.

In unserer Darstellung der Rotationsdispersion blieb die Wirkung der Quantenhypothese beschränkt auf die Abmessung der Elektronenbahnen im ungestörten Bohrschen Modell; eine Störung dieser stationären Bewegungen durch äußere Kräfte erfolgte allein nach den Gesetzen der Mechanik (Adia-

1) Sommerfeld II, § 12 und § 14.

bathypothese). Wir machen nunmehr die Voraussetzung, daß der Übergang eines Elektrons aus der ursprünglichen in die abgeänderte stationäre Bahn bei Einwirkung der axialen magnetischen Kraftkomponente unter dem Zwange der Quantenhypothese vor sich geht, wonach das Impulsmoment gleich $h/2\pi$ erhalten bleibt; dagegen sollen die rein periodischen Störungen der übrigen Kräfte angenähert durch die Gültigkeit der Mechanik gegeben sein. Die bisherigen Resultate sind auf Grund dieser neuen Auffassung, deren Berechtigung noch zu prüfen sein wird, in einigen Punkten abzuändern, auf die im folgenden kurz hingewiesen sei.

An Stelle von § 2 berücksichtigen wir jetzt den Einfluß des axialen magnetischen Feldes auf die Bewegung der Ringelektronen durch die Forderung des Gleichgewichtes und der Konstanz des Impulses für Anfangs- und Endzustand. Es ergeben sich so für die stationären Bahnelemente a^1) und ω eines Moleküls, dessen Achse mit der Richtung des homogenen Magnetfeldes einen Winkel ϑ bildet, sowie für die Größe ϱ unter dem alleinigen Einflusse der axialen Komponente des magnetischen Feldes Werte, die sich von den ursprünglichen Größen a_0 , ω_0 und ϱ_0 in folgender Weise unterscheiden²⁾:

$$(67) \quad \begin{cases} \frac{\delta \omega}{\omega_0} = 4r \cos \vartheta, \\ \frac{\delta a}{a_0} = -2r \cos \vartheta, \\ \frac{\delta \varrho}{\varrho_0} = -2r \cos \vartheta. \end{cases}$$

Unter Zugrundelegung der Werte (67) für a und ω , die sich von den in den Formeln (4) gefundenen wesentlich unterscheiden, gestaltet sich die weitere Ableitung des elektrischen Momentes eines Moleküls mit der festen Achsenrichtung ϑ genau so wie früher. Formal mit (53) vollständig im Einklange, erhalten wir dafür — wir beschränken uns auf die Angabe der X-Komponente:

1) In der bisherigen Darstellung blieb a konstant ($a = a_0$); der Index 0 wurde durchwegs weggelassen.

2) Näheres in der Dissertation oder bei Sommerfeld II.

$$(68) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M}_z = & \frac{e^2 a^2 \mu e^{i\vartheta}}{4} \left\{ \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - e^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - e^{-1} u_2 v_2} \left[(E_x + i E_y) \right. \right. \\ & \left. \left. + E_z \frac{e a^2 s}{c \Sigma c_v} (H_x + i H_y) \right] \right. \\ & \left. + \frac{u_1' + v_1' - i(u_2' - e v_2')}{u_1' v_1' - e u_2' v_2'} \left[(E_x - i E_y) \right. \right. \\ & \left. \left. - E_z \frac{e a^2 s}{c \Sigma c_v} (H_x - i H_y) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Für die Werte der Ausdrücke $u_1, v_1 \dots$ ergibt sich aber jetzt an Stelle von (55) unter Benutzung der Beziehungen (67):

$$\begin{aligned} \sum_1^{\mu} c_v &= -m a^2 p^2 + \frac{e^2}{a} \sigma' = -m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 - \varrho \sigma' \right], \\ &= -m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 \frac{1 - 2r \cos \vartheta}{1 - 2r \cos \vartheta} - \varrho_0 \sigma' (1 - 2r \cos \vartheta) \right], \\ u_1 = u_1' &= -m a^2 (p^2 + \omega^2) + \frac{e^2}{4a} (\sigma - \tau) - \frac{e^2}{a} (\sigma' + \tau') + \frac{e a^2 \omega H_z}{c}, \\ &= -m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 + 1 - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) + \varrho (\sigma' + \tau') \right. \\ &\quad \left. - 2r \cos \vartheta \right], \\ &= -m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 \frac{1 - 2r \cos \vartheta}{1 - 2r \cos \vartheta} \right. \\ &\quad \left. + (1 - 2r \cos \vartheta) \left(1 - \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) + \varrho_0 (\sigma' + \tau') \right) \right], \\ u_2 = -e^{-1} v_2 &= -m a^2 2i \omega p - \frac{i e^2}{4a} (\sigma - \tau) + \frac{i p e a^2 H_z}{c}, \\ &= -m a^2 \omega^2 i \left[2 \frac{p}{\omega} + \frac{\varrho}{4} (\sigma - \tau) - 2 \frac{p}{\omega} r \cos \vartheta \right], \\ &= -m a^2 \omega^2 i \left[2 \frac{p}{\omega} \frac{(1 - r \cos \vartheta)(1 - r \cos \vartheta)}{1 - r \cos \vartheta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} \varrho_0 (\sigma - \tau) (1 - 2r \cos \vartheta) \right], \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned}
 u_2' &= -\varepsilon v_2' = -m a^2 2i \omega p + \frac{i e^2 (\sigma - \tau)}{4a} + \frac{i p e a^2 H_z}{c}, \\
 &= -m a^2 \omega^2 i \left[2 \frac{p}{\omega} - \frac{\rho_0}{4} (\sigma - \tau) - 2 \frac{p}{\omega} r \cos \vartheta \right], \\
 &= -m a^2 \omega^2 i \left[2 \frac{p}{\omega} (1 - r \cos \vartheta) \frac{(1 - r \cos \vartheta)}{1 - r \cos \vartheta} \right. \\
 &\quad \left. - (1 - 2r \cos \vartheta) \frac{1}{4} \rho_0 (\sigma - \tau) \right],
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_1 &= v_1' = -m a^2 p^2 + \frac{e^2}{4a} (2\sigma - \tau), \\
 &= -m a^2 \omega^2 \left[\left(\frac{p}{\omega} \right)^2 \frac{1 - 2r \cos \vartheta}{1 - 2r \cos \vartheta} \right. \\
 &\quad \left. - (1 - 2r \cos \vartheta) \frac{\rho_0}{4} (2\sigma - \tau) \right],
 \end{aligned}$$

oder da bis auf Größen r^2

$$(1 - r \cos \vartheta)^2 = 1 - 2r \cos \vartheta:$$

$$(69) \left\{ \begin{aligned} \sum_1^n c_v &= -m a^2 \omega^2 (1 - 2r \cos \vartheta) \left[\left(\frac{p}{\omega (1 - r \cos \vartheta)} \right)^2 - \rho_0 \sigma' \right], \\ u_1 &= u_1' = -m a^2 \omega^2 (1 - 2r \cos \vartheta) \left[\left(\frac{p}{\omega (1 - r \cos \vartheta)} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + 1 - \frac{\rho_0}{4} (\sigma - \tau) + \rho_0 (\sigma' + \tau) \right], \\ u_2 &= -\varepsilon^{-1} v = -m a^2 \omega^2 i (1 - 2r \cos \vartheta) \left[\frac{2p}{\omega (1 - r \cos \vartheta)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\rho_0}{4} (\sigma - \tau) \right], \\ u_2' &= -\varepsilon v_2' = -m a^2 \omega^2 i (1 - 2r \cos \vartheta) \left[\frac{2p}{\omega (1 - r \cos \vartheta)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\rho_0}{4} (\sigma - \tau) \right], \\ v_1 &= v_1' = -m a^2 \omega^2 (1 - 2r \cos \vartheta) \left[\left(\frac{p}{\omega (1 - r \cos \vartheta)} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{(2\sigma - \tau)}{4} \rho_0 \right]. \end{aligned} \right.$$

Ebenso wie aus den Formeln (55a) lassen sich nunmehr die Quotienten

$$\frac{Z_1}{N_1} = \frac{u_1 + v_1 + i(u_2 - \varepsilon^{-1} v_2)}{u_1 v_1 - \varepsilon^{-1} u_2 v_2}$$

und

$$\frac{Z_2}{N_2} = \frac{u_1' + v_1' + i(u_1' - s v_1')}{u_1' v_1' - s u_1' v_1'}$$

sehr einfach darstellen. Wir können offenbar ihre Berechnung auf die des früheren Falles zurückführen, indem wir ersetzen:

$$\frac{p}{\omega_0} \quad \text{durch} \quad \frac{p}{\omega(1 - r \cos \vartheta)}$$

oder

$$\frac{s \mp \omega_0(1 + r \cos \vartheta)}{\omega_0} \quad \text{durch} \quad \frac{s}{\omega_0(1 + 4r \cos \vartheta)(1 - r \cos \vartheta)} \mp \frac{1}{1 - r \cos \vartheta}$$

$$\frac{s}{\omega_0} \mp r \cos \vartheta \quad \text{durch} \quad \frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(3 \frac{s}{\omega_0} \pm 1 \right)$$

Berücksichtigen wir ferner die Verschiedenheit des Faktors vor den eckigen Klammern in (69) und (55a), so wird unter Benutzung der in Gleichung (57) eingeführten Funktion $f(x)$:

$$\frac{Z_1}{N_1} = - \frac{2}{m a^2 \omega^2} \frac{f \left[\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 + 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{1 - 2r \cos \vartheta},$$

$$\frac{Z_2}{N_2} = - \frac{2}{m a^2 \omega^2} \frac{f \left[- \frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 - 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{1 - 2r \cos \vartheta},$$

oder wenn wir noch ω^2 durch ω_0 ausdrücken:

$$\omega^2 = \omega_0^2 (1 + 4r \cos \vartheta)^2 = \omega_0^2 (1 + 8r \cos \vartheta),$$

$$70) \quad \begin{cases} \frac{Z_1}{N_1} = - \frac{2}{m a^2 \omega_0^2} \frac{f \left[\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 + 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{(1 + 6r \cos \vartheta)} \\ \frac{Z_2}{N_2} = - \frac{2}{m a^2 \omega_0^2} \frac{f \left[- \frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 - 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{(1 + 6r \cos \vartheta)} \end{cases}$$

Ähnlich erhalten wir mit Hilfe der Beziehung (57a) für die Summe

$$(71) \quad \begin{cases} \frac{1}{\sum c_r} = -\frac{1}{m a^2 \omega^2 (1 - 2r \cos \vartheta)} \left(\frac{s}{\omega_0 (1 - r \cos \vartheta)} \right)^2 - e_s \sigma' \\ \frac{1}{\sum c_r} = -\frac{1}{m a^2 \omega_0^2 (1 + 6r \cos \vartheta)} \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} (1 - 3r \cos \vartheta) \right). \end{cases}$$

Indem wir wiederum Größen r^2 vernachlässigen, ergibt sich aus (68), (70) und (71) für das elektrische Moment eines Moleküls mit der Achsenrichtung ϑ :

$$(72) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_x = -\frac{e^2 \mu e^{ist}}{2m \omega_0^2} \left\{ \frac{f \left[\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 + 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{1 + 6r \cos \vartheta} (E_x + i E_y) \right. \\ \quad + \frac{f \left[-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 - 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{1 + 6r \cos \vartheta} (E_x - i E_y) \\ \quad \left. - \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{m c \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} E_z \left[(H_x + i H_y) f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \right. \right. \\ \quad \left. \left. - (H_x - i H_y) f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) \right] \right\}, \end{cases}$$

$$(72) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_y = -\frac{e^2 \mu e^{ist}}{2m \omega_0^2} \left\{ -\frac{f \left[\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 + 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{1 + 6r \cos \vartheta} (E_x + i E_y) \right. \\ \quad + \frac{f \left[-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 - 3 \frac{s}{\omega_0} \right) \right]}{1 + 6r \cos \vartheta} (E_x - i E_y) \\ \quad \left. + \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{c m \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} E_z \left[(H_x + i H_y) f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \right. \right. \\ \quad \left. \left. + (H_x - i H_y) f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) \right] \right\}, \end{cases}$$

$$(72) \quad \begin{cases} \mathfrak{M}_z = -\frac{e^2 \mu e^{ist}}{m \omega_0^2} \left\{ \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} (1 - 3r \cos \vartheta) \right) E_z \right. \\ \quad \left. - \frac{1}{2} \varphi \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \frac{e}{c m \omega_0} \cdot \frac{s}{\omega_0} \left[(H_x - i H_y) (E_x + i E_y) f \left(\frac{s}{\omega_0} \right) \right. \right. \\ \quad \left. \left. - (H_x + i H_y) (E_x - i E_y) f \left(-\frac{s}{\omega_0} \right) \right] \right\}. \end{cases}$$

Vergleichen wir nun unser Resultat (72) mit dem entsprechenden früheren (58), so zeigt sich eine vollständige Übereinstimmung in dem Aufbau der beiden Formeln. Ersetzen wir daher in (58) und in den daraus folgenden Gleichungen für die Differenz $n_-^2 - n_+^2$:

$$f\left(\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right) \quad \text{durch} \quad \frac{f\left[\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 + 3 \frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r \cos \vartheta},$$

$$f\left(-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta\right) \quad \frac{f\left[-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 - 3 \frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r \cos \vartheta},$$

ferner in \mathfrak{M}_z

$$\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) E_z \quad \frac{\varphi\left[\frac{s}{\omega_0} \left(1 - 3r \cos \vartheta\right)\right]}{1 + 6r \cos \vartheta} E_z,$$

so liefert uns diese Substitution ohne weiteres den Wert von $n_-^2 - n_+^2$ für unseren jetzigen Fall. Wir entnehmen also der Beziehung (64b):

$$(73) \quad \left\{ \begin{aligned} n_-^2 - n_+^2 &= \frac{4e^2 \mu \pi N}{m \omega_0^2} \left\{ \gamma_3 \left[\frac{f\left[\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 + 3 \frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r \cos \vartheta} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{f\left[-\frac{s}{\omega_0} - r \cos \vartheta \left(1 - 3 \frac{s}{\omega_0}\right)\right]}{1 + 6r \cos \vartheta} \right] \right. \\ &\quad \left. + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{eH}{\sigma m \omega_0} \frac{s}{\omega_0} (1 - \gamma_3^2) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die Größe

$$\frac{\varphi\left(\frac{s}{\omega_0} (1 - 3r \cos \vartheta)\right)}{1 + 6r \cos \vartheta}$$

tritt in dem Ausdrucke für $n_+^2 - 1$ [Gleichung (64)] bzw. in $n_-^2 - 1$ [Gleichung (63a)] beidemal mit dem Faktor $2(1 - \gamma_3^2)$ behaftet auf, fällt also für die Differenz $n_+^2 - n_-^2$ fort. Aus Gleichung (73) folgt bis auf Größen r^2 :

$$n_-^2 - n_+^2 = \frac{4\pi N\mu e^2}{m\omega_0^2} \left\{ \gamma_3 (1 - 6r\gamma_3) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ \left. - r\gamma_3 \left(1 + 3\frac{s}{\omega_0} \right) f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + r\gamma_3 \left(1 - 3\frac{s}{\omega_0} \right) f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \\ \left. + 2r\varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{s}{\omega_0} (1 - \gamma_3^2) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}_m,$$

und unter Benutzung der gemittelten Werte:

$$(74) \quad \left\{ \begin{array}{l} \{\gamma_3\}_m = 0; \quad \{\gamma_3^2\}_m = \frac{1}{3}, \\ n_-^2 - n_+^2 = \frac{4\pi N\mu e^2 r}{3m\omega_0^2} \left\{ 4\frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ \quad \left. - 6 \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ \quad \left. - \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] - 3\frac{s}{\omega_0} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}. \end{array} \right.$$

Daraus und aus (61) finden wir schließlich für die Verdetsche Konstante:

$$(75) \quad \left\{ \begin{array}{l} V = \frac{2}{3} \frac{\pi}{e^2} \frac{N e^2}{\omega_0^2} \left(\frac{s}{m}\right)^2 \mu \frac{s}{\omega_0} \Phi, \\ \Phi = -\frac{3}{2} \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] + \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \frac{s}{\omega_0} \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \right. \\ \quad \left. + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \\ \quad \left. - \frac{3}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \cdot \frac{s}{\omega_0} \right. \end{array} \right.$$

Wie in Formel (66) erscheint die Verdetsche Konstante V wiederum nur abhängig außer von universellen Größen von den Modellfunktionen f und φ und der Elektronenzahl μ ; auch die rationale Abhängigkeit von dem Quadrate der Frequenz $(s/\omega_0)^2$ ist erhalten geblieben. Es fragt sich nun, wie stimmt die Beziehung (75) mit den Beobachtungen zusammen? Nach den Rechnungen Sommerfelds¹⁾ ergibt sich hierfür ein völlig negatives Resultat; unsere in diesem letzten Abschnitte vorausgesetzte quantentheoretische Anschauung wird im Einklange mit der Theorie der adiabatischen Invarianten durch die Erfahrung nicht bestätigt.

1) Sommerfeld II. p. 530.

§ 13. Verdet'sche Konstante für den Fall paramagnetischer Einstellung der Moleküle.

Anhangsweise soll hier noch eine Formel für die magnetische Drehung bei paramagnetischer Einstellung der Moleküle abgeleitet werden zur Begründung der Schlüsse, die Sommerfeld¹⁾ für den paramagnetischen Sauerstoff zieht. Offenbar bleibt unter Voraussetzung des früheren richtigen Quantenansatzes die Berechnung von $n_-^2 - n_+^2$ bis zur Mitteilung über die Koordinate θ (geograph. Breite), also bis Gleichung (65) ungeändert, sofern man nur in Gleichung (60) und in den folgenden Beziehungen das mittlere elektrische Moment der Volumeinheit $\mathfrak{P} = N \overline{\mathfrak{M}}$ entsprechend der Wahrscheinlichkeit einer Einstellung von dN -Molekülen in den Lagenbereich $(\cos \theta, d \cos \theta)$ ersetzt durch das über alle möglichen Richtungen des Raumes zu erstreckende Integral $\mathfrak{P} = \int dN \cdot \mathfrak{M}$ oder:

$$(76) \quad \begin{cases} \mathfrak{P} = N \{ \mathfrak{M} \}_m, \\ \{ \mathfrak{M} \}_m = \int \frac{dN}{N} \mathfrak{M}. \end{cases}$$

In den Gleichungen (65) bedingt dann dieser Ansatz lediglich die folgende Bedeutung für $\{ \gamma_3 \}_m$ und $\{ \gamma_3^2 \}_m$:

$$(77) \quad \begin{cases} \{ \gamma_3 \}_m = \int_{-1}^{+1} \gamma_3 \frac{dN}{N}, \\ \{ \gamma_3^2 \}_m = \int_{-1}^{+1} \gamma_3^2 \frac{dN}{N}. \end{cases}$$

Nach der Langevinschen Theorie (vgl. Sommerfeld II, Gleichung (70)) lautet die Verteilungsfunktion in der dort angezeigten Potenzentwicklung der Exponentenfunktion

$$(78) \quad \frac{dN}{N} = \frac{1}{2} (1 + p r \gamma_3) d\gamma_3,$$

wobei p sich ausdrückt durch die Temperatur T , die Boltzmannsche Konstante k und das Elementarmoment des paramagnetischen Moleküls M

$$(78a) \quad P = \frac{MH}{kT \cdot r}.$$

H ist wieder die Stärke des magnetischen Feldes, r unsere frühere Größe (4a). Wie bei Sommerfeld l.c. angeführt ist, folgt dann für $\{\gamma_3\}_m$ und $\{\gamma_3^2\}_m$

$$(77a) \quad \begin{cases} \{\gamma_3\}_m = \frac{1}{3} P \cdot r, \\ r \{\gamma_3\}_m^2 = \frac{r}{3}. \end{cases}$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (65) ein, so erhalten wir unmittelbar die von Sommerfeld benutzte Beziehung

$$(78) \quad \begin{cases} n_-^2 - n_+^2 = \frac{16\pi}{3} \frac{N\mu e^2 r}{m\omega_0^2} \left\{ \frac{s}{\omega_0} \varphi\left(\frac{s}{\omega_0}\right) \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) + f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \left[f'\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f'\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] + \frac{p}{4} \left[f\left(\frac{s}{\omega_0}\right) - f\left(-\frac{s}{\omega_0}\right) \right] \right\}. \end{cases}$$

Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit enthält die Ableitung der Verdet'schen Konstanten eines Gases und bezweckt, formelmäßige Ergänzungen zu liefern zu einer von Hrn. Sommerfeld in diesen Annalen veröffentlichten Untersuchung über die Dispersion der Gase. Zugrunde gelegt ist das Modell eines symmetrischen Bohrschen Moleküls, bestehend aus μ in einem Ringe rotierenden Elektronen und zwei in der Ringachse symmetrisch gelegenen Kernen. Durch das Feld der Lichtwelle und die gleichzeitige Einwirkung des homogenen Magnetfeldes wird die Bewegung der Elektronen gestört; die Störungsgleichungen lassen sich durch schrittweise Näherung integrieren. Die das H_2 -Molekül betreffenden Rechnungen von Hrn. Scherrer werden berichtigt und verallgemeinert, der dort vertretene Quantenansatz, welcher mit der Adiabatenhypothese übereinstimmt, wird bestätigt, ein anderer Quantenansatz durch Vergleich mit der Erfahrung zurückgewiesen. Anhangsweise werden die gewonnenen Resultate noch übertragen auf den Fall der paramagnetischen Einstellung der Moleküle im Magnetfelde. Die Schlußformel für die Verdet'sche Konstante V enthält nur universelle Größen und ist wie die gewöhnliche Dispersionsformel mit den Sommerfeld'schen Modellfunk-

tionen f und φ gebildet. Wegen des Vergleichs von V mit der Erfahrung und der daraus folgenden Schlüsse bezüglich der Konstitution gewisser Moleküle wird auf Sommerfeld verwiesen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrat Sommerfeld auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für sein hilfsbereites Interesse an dieser Arbeit auszusprechen.

München, Institut für theoret. Physik.

(Eingegangen 6. Juni 1918.)

310

mit
ich
ld

rn.
rz-
eit